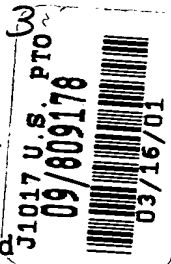


日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

OYA, Toyohisa
3-16-01
BSKB
(703) 205-8000
2870-0164P
1 of 3



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 3月17日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-076273

出 願 人
Applicant(s):

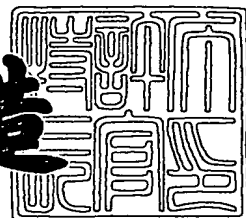
富士写真フイルム株式会社

#56
D.C.
9-5-01

2000年10月20日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-30865-00

【書類名】 特許願

【整理番号】 A01108J

【提出日】 平成12年 3月17日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03C 1/498

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社 足柄研究所内

【氏名】 大屋 豊尚

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社 足柄研究所内

【氏名】 加藤 和信

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100095843

【弁理士】

【氏名又は名称】 釜田 淳爾

【連絡先】 03-3271-1331

【選任した代理人】

【識別番号】 100092635

【弁理士】

【氏名又は名称】 塩澤 寿夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100096219

【弁理士】

【氏名又は名称】 今村 正純

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 048046

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800464

【プールの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱現像感光材料および画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体の同一面上に、少なくとも（a）感光性ハロゲン化銀、（b）還元可能な銀塩、（c）下記一般式（1）で表される還元性化合物、および（d）バインダーを有することを特徴とする熱現像感光材料。

【化 1】

式(1)



（一般式（1）において、 Q^1 は炭素原子で $NHNH-R^1$ と結合する5～7員の不飽和環を表し、 R^1 はカルバモイル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホニル基、スルファモイル基を表す。）

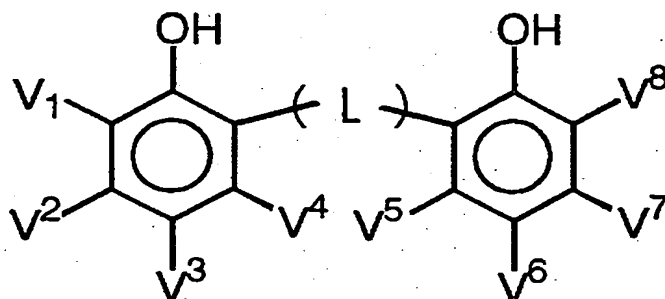
【請求項 2】 一般式（1）で表される化合物において、 R^1 が置換カルバモイル基を表すことを特徴とする、請求項 1 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 3】 一般式（1）で表される化合物が超硬調化剤として機能しないことを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 4】 支持体の同一面上に、さらに（e）下記一般式（2）または（3）で表される化合物を有することを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【化 2】

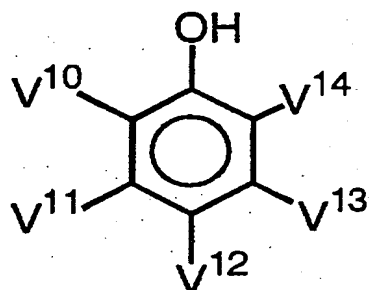
式 (2)



(一般式 (2) において、 $V^1 \sim V^8$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。 L は $-CH(V^9)-$ または $-S-$ なる連結基を表し、 V^9 は水素原子または置換基を表す。)

【化 3】

式 (3)



(一般式 (3) において、 $V^{10} \sim V^{14}$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。)

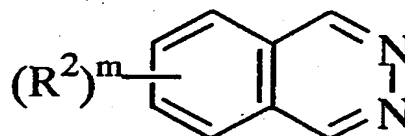
【請求項 5】 一般式 (1) で表される化合物の、一般式 (2) または (3) で表される化合物に対する含有量が、0.1～10モル%であることを特徴とする、請求項 4 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 6】 支持体の同一面上に、さらに (f) 下記一般式 (4) で表される化合物を有することを特徴とする、請求項 1～5 のいずれかに記載の熱現像

感光材料。

【化 4】

式(4)



(一般式(4)において、 R^2 は水素原子または一価の置換基を表し、 m は1～6の整数を表す。 $(R^2)_m$ はフタラジン環上に1～6個の R^2 がそれぞれ独立に存在することを示し、 m が2以上の場合、隣接する2つの R^2 が脂肪族または芳香族の環を形成してもよい。)

【請求項7】 一般式(4)で表される化合物において、 R^2 が一価の置換基を表し、 m が1～6の整数を表すことを特徴とする、請求項6に記載の熱現像感光材料。

【請求項8】 請求項1～7のいずれかに記載の熱現像感光材料を熱現像して銀画像を形成させることを特徴とする、画像形成方法。

【請求項9】 熱現像を100～117℃の温度で行うことを特徴とする、請求項8に記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は熱現像感光材料に関し、特に、感度が高く、現像進行が速く、熱現像温度の変動による性能の変化が少ない、新規な熱現像感光材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

支持体上に感光層を有し、画像露光することで画像形成を行う感光材料が、数多く知られている。その中には、環境保全に寄与し画像形成手段を簡易化できるシステムとして、熱現像により画像を形成する技術がある。

熱現像により画像を形成する方法は、例えば米国特許第3,152,904号明細書、同第3,457,075号明細書、およびD. クロスタボーア(K10

sterboer) による「熱によって処理される銀システム (Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセッシーズ・アンド・マテリアルズ (Imaging Processes and Materials) Neblette 第8版、J. スタージ (Sturge)、V. ウォールワース (Walworth)、A. シェップ (Shepp) 編集、第9章、第279頁、1989年) に記載されている。このような熱現像感光材料は、還元可能な非感光性の銀源 (例えば有機銀塩)、触媒活性量の光触媒 (例えばハロゲン化銀)、および銀の還元剤を通常有機バインダーマトリックス中に分散した状態で含有する。感光材料は常温で安定であるが、露光後に高温 (例えば、80℃以上) に加熱したときに、還元可能な銀源 (酸化剤として機能する) と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。この酸化還元反応は露光により形成された潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の還元可能な銀塩の反応によって生成した銀は黒色になり、非露光領域と対照をなすことから画像の形成がなされる。

【0003】

有機銀塩を利用した熱現像感光材料においては広範囲の還元剤が開示されている。例えば、特開昭46-6074号公報、同47-1238号公報、同47-33621号公報、同49-46427号公報、同49-115540号公報、同50-14334号公報、同50-36110号公報、同50-147711号公報、同51-32632号公報、同51-1023721号公報、同51-32324号公報、同51-51933号公報、同52-84727号公報、同55-108654号公報、同56-146133号公報、同57-82828号公報、同57-82829号公報、特開平6-3793号公報、米国特許第3, 667, 9586号明細書、同第3, 679, 426号明細書、同第3, 751, 252号明細書、同第3, 751, 255号明細書、同第3, 761, 270号明細書、同第3, 782, 949号明細書、同第3, 839, 048号明細書、同第3, 928, 686号明細書、同第5, 464, 738号明細書、独国特許第2, 321, 328号明細書、欧州特許公開第692, 732号公報など

に開示されている還元剤が挙げられる。

【 0 0 0 4 】

具体例としては、フェニルアミドオキシム、2-チエニルアミドオキシムおよびp-フェノキシフェニルアミドオキシムなどのアミドオキシム；例えば4-ヒドロキシ-3,5-ジメトキシベンゾアルデヒドアジンなどのアジン；2,2-ビス（ヒドロキシメチル）プロピオニル-β-フェニルヒドラジンとアスコルビン酸との組合せのような脂肪族カルボン酸アリールヒドラジドとアスコルビン酸との組合せ；ポリヒドロキシベンゼンと、ヒドロキシルアミン、レダクトンおよび／またはヒドラジンの組合せ（例えばヒドロキノンと、ビス（エトキシエチル）ヒドロキシルアミン、ピペリジノヘキソースレダクトンまたはホルミル-4-メチルフェニルヒドラジンの組合せなど）；フェニルヒドロキサム酸、p-ヒドロキシフェニルヒドロキサム酸およびβ-アリニンヒドロキサム酸などのヒドロキサム酸；アジンとスルホンアミドフェノールとの組合せ（例えば、フェノチアジンと2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノールなど）；エチル-α-シアノ-2-メチルフェニルアセテート、エチル-α-シアノフェニルアセテートなどのα-シアノフェニル酢酸誘導体；2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチル、6,6'-ジブromo-2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチルおよびビス（2-ヒドロキシ-1-ナフチル）メタンに例示されるようなビス-β-ナフトール；ビス-β-ナフトールと1,3-ジヒドロキシベンゼン誘導体（例えば、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンまたは2,4-ジヒドロキシアセトフェノンなど）の組合せ；3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロンなどの、5-ピラゾロン；ジメチルアミノヘキソースレダクトン、アンヒドロジヒドロアミノヘキソースレダクトンおよびアンヒドロジヒドロピペリドンヘキソースレダクトンに例示されるようなレダクトン；2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノールおよびp-ベンゼンスルホンアミドフェノールなどのスルホンアミドフェノール還元剤；2-フェニルインダン-1,3-ジオンなど；2,2-ジメチル-7-tert-ブチル-6-ドキシクロマンなどのクロマン；2,6-ジメトキシ-3,5-ジカルボエトキシ-1,4-ジヒドロピリジンなどの1,4-ジヒドロピリジン；ビスフェノール（例えば、ビス（2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル）メタン、

2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、4, 4-エチリデンビス(2-tert-ブチル-6-メチルフェノール)、1, 1-ビス(2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-3, 5, 5-トリメチルヘキサノールおよび2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンなど；アスコルビン酸誘導体（例えば、パルミチン酸1-アスコルビル、ステアリン酸アスコルビルなど）；ならびにベンジルおよびピアセチルなどのアルデヒドおよびケトン；3-ピラゾリドンおよびある種のインダン-1, 3-ジオン；クロマノール（トコフェロールなど）等が挙げられる。

【0005】

これらの既知の還元剤の中でも、ヒンダードフェノール化合物やビスフェノール化合物が広く用いられている。しかし、これらの還元剤を用いた熱現像感光材料は、十分な画像濃度を得るためには現像に時間が必要であったり、また、現像の温度に対する感度変動が大きいといった問題が発生する場合があります、これらを解決するための技術が検討されている。

これらの問題を解決する手段として、現像促進剤を使用することが行われており、例えば、特開平10-221806号公報にはスルホンアミドフェノール化合物が記載されている。

しかし、上記のような現像促進剤を用いても、現像促進効果が十分でなかったり、感光材料時の保存時の安定性が十分でないような問題が、他の添加剤との組み合わせや感光材料の製造条件、現像温度、時間の経過などのさまざまな要因によって発生する場合があります、熱現像感光材料を設計する上での大きな課題となっていた。それゆえ、これらの課題を解決する新規な熱現像感光材料が要望されていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記した従来技術の問題点を解消することを解決すべき課題とした。即ち、本発明が解決しようとする課題は、感度が高く、現像進行が速く、熱現像温度の変動による性能の変化が少ない、新規な熱現像感光材料を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討した結果、支持体の同一面上に、少なくとも感光性ハロゲン化銀、還元可能な銀塩、及びバインダーを有する熱現像感光材料において、特定の構造を有する還元性化合物（ヒドラジン系現像主薬と総称される現像主薬）を使用することによって、所望の効果を奏する優れた熱現像感光材料を提供しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明によれば、支持体の同一面上に、少なくとも（a）感光性ハロゲン化銀、（b）還元可能な銀塩、（c）下記一般式（1）で表される還元性化合物、および（d）バインダーを有することを特徴とする熱現像感光材料が提供される。

【化5】

式(1)



（一般式（1）において、 Q^1 は炭素原子で $NHNH-R^1$ と結合する5～7員の不飽和環を表し、 R^1 はカルバモイル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、スルホニル基、スルファモイル基を表す。）

【0008】

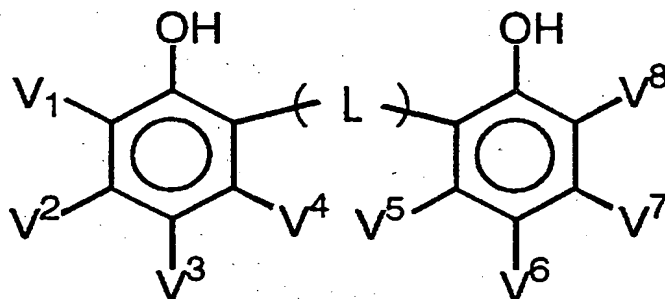
好ましくは、一般式（1）で表される化合物において、 R^1 が置換カルバモイル基を表す。

好ましくは、一般式（1）で表される化合物は超硬調化剤として機能しない。

好ましくは、本発明の熱現像感光材料は、支持体の同一面上に、さらに（e）下記一般式（2）または（3）で表される化合物を有することを特徴とする。

【化 6】

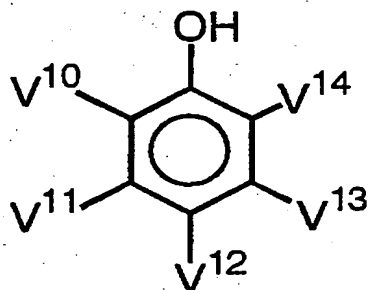
式 (2)



(一般式 (2) において、V¹~V⁸はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。Lは-CH(V⁹)-または-S-なる連結基を表し、V⁹は水素原子または置換基を表す。)

【化 7】

式 (3)



(一般式 (3) において、V¹⁰~V¹⁴はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。)

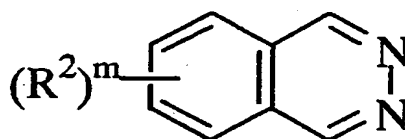
好ましくは、一般式 (1) で表される化合物の、一般式 (2) または (3) で表される化合物に対する含有量は、0.1~10モル%である。

【0009】

好ましくは、本発明の熱現像感光材料は、支持体の同一面上に、さらに (f) 下記一般式 (4) で表される化合物を有することを特徴とする。

【化 8】

式(4)



(一般式(4)において、 R^2 は水素原子または一価の置換基を表し、 m は1～6の整数を表す。 $(R^2)_m$ はフタラジン環上に1～6個の R^2 がそれぞれ独立に存在することを示し、 m が2以上の場合、隣接する2つの R^2 が脂肪族または芳香族の環を形成してもよい。)

好ましくは、一般式(4)で表される化合物において、 R^2 は一価の置換基を表し、 m は1～6の整数を表す。

【0010】

本発明の別の側面によれば、上記した本発明の熱現像感光材料を熱現像して銀画像を形成させることを特徴とする、画像形成方法が提供される。

好ましくは、熱現像は100～117℃の温度で行われる。

なお、本明細書において、「～」はその前後に記載される数値を最小値および最大値として含む範囲である。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明の熱現像感光材料は、支持体の同一面上に、還元可能な銀塩である有機銀塩およびバインダーを含有する画像形成層、ならびに感光性ハロゲン化銀を含有する感光性ハロゲン化銀乳剤層(感光性層)を有する。好ましくは画像形成層は感光性ハロゲン化銀を含有し、感光性層を兼ねる。加えて、画像形成層側に、式(1)で表される還元性化合物を有することによって、感度が高く、現像進行が速く、熱現像温度の変動による性能の変化が少ない新規な熱現像感光材料を得ることができる。

【0012】

本発明の熱現像感光材料は、支持体上、感光性ハロゲン化銀および還元可能な銀塩と同一の面に、上記一般式(1)で表される還元性化合物を有する。

一般式(1)で表される還元性化合物は、ヒドラジン系現像主薬と総称される現像主薬である。式中、 Q^1 は炭素原子で $NHNH-R^1$ と結合する5～7員の不飽和環を表し、 R^1 はカルバモイル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホニル基またはスルファモイル基を表す。

【0013】

Q^1 で表される5～7員の不飽和環の好ましい例としては、ベンゼン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、1, 2, 4-トリアジン環、1, 3, 5-トリアジン環、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、1, 2, 3-トリアゾール環、1, 2, 4-トリアゾール環、テトラゾール環、1, 3, 4-チアジアゾール環、1, 2, 4-チアジアゾール環、1, 2, 5-チアジアゾール環、1, 3, 4-オキサジアゾール環、1, 2, 4-オキサジアゾール環、1, 2, 5-オキサジアゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、イソチアゾール環、イソオキサゾール環、チオフエン環などが挙げられ、これらの環が互いに縮合した縮合環も好ましい。

【0014】

これらの環は置換基を有していてもよく、2個以上の置換基を有する場合には、それらの置換基は同一であっても異なってもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、カルボンアミド基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、カルバモイル基、スルファモイル基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、およびアシル基を挙げることができる。これらの置換基が置換可能な基である場合、さらに置換基を有していてもよく、好ましい置換基の例としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、カルボンアミド基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、およびアシルオキシ基を挙げることができる。

【0015】

R^1 で表されるカルバモイル基は、好ましくは炭素数1～50、より好ましくは炭素数6～40であり、例えば、無置換カルバモイル、メチルカルバモイル、N-エチルカルバモイル、N-プロピルカルバモイル、N-sec-ブチルカルバモイル、N-オクチルカルバモイル、N-シクロヘキシルカルバモイル、N-tert-ブチルカルバモイル、N-ドデシルカルバモイル、N-(3-ドデシルオキシプロピル)カルバモイル、N-オクタデシルカルバモイル、N-{3-(2, 4-tert-ペンチルフェノキシ)プロピル}カルバモイル、N-(2-ヘキシルデシル)カルバモイル、N-フェニルカルバモイル、N-(4-ドデシルオキシフェニル)カルバモイル、N-(2-クロロ-5-ドデシルオキシカルボニルフェニル)カルバモイル、N-ナフチルカルバモイル、N-3-ピリジルカルバモイル、N-ベンジルカルバモイルが挙げられる。

【0016】

R^1 で表されるアシル基は、好ましくは炭素数1～50、より好ましくは炭素数6～40であり、例えば、ホルミル、アセチル、2-メチルプロパノイル、シクロヘキシルカルボニル、オクタノイル、2-ヘキシルデカノイル、ドデカノイル、クロロアセチル、トリフルオロアセチル、ベンゾイル、4-ドデシルオキシベンゾイル、2-ヒドロキシメチルベンゾイルが挙げられる。

R^1 で表されるアルコキシカルボニル基は、好ましくは炭素数2～50、より好ましくは炭素数6～40であり、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、イソブチルオキシカルボニル、シクロヘキシルオキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル、ベンジルオキシカルボニルが挙げられる。

【0017】

R^1 で表されるアリールオキシカルボニル基は、好ましくは炭素数6～50、より好ましくは炭素数6～40であり、例えば、フェノキシカルボニル、4-オクチルオキシフェノキシカルボニル、2-ヒドロキシメチルフェノキシカルボニル、4-ドデシルオキシフェノキシカルボニルが挙げられる。

R^1 で表されるスルホニル基は、好ましくは炭素数1～50、より好ましくは炭素数6～40であり、例えば、メチルスルホニル、ブチルスルホニル、オクチ

ルスルホニル、2-ヘキサデシルスルホニル、3-ドデシルオキシプロピルスルホニル、2-オクチルオキシ-5-tert-オクチルフェニルスルホニル、4-ドデシルオキシフェニルスルホニルが挙げられる。

【0018】

R^1 で表されるスルファモイル基は、好ましくは炭素数0~50、より好ましくは炭素数6~40であり、例えば、無置換スルファモイル、N-エチルスルファモイル基、N-(2-エチルヘキシル)スルファモイル、N-デシルスルファモイル、N-ヘキサデシルスルファモイル、N-{3-(2-エチルヘキシルオキシ)プロピル}スルファモイル、N-(2-クロロ-5-ドデシルオキシカルボニルフェニル)スルファモイル、N-(2-テトラデシルオキシフェニル)スルファモイルが挙げられる。

R^1 で表される基は、さらに、置換可能な位置に前記の Q^1 で表される5~7員の不飽和環の置換基の例として挙げた基を有していてもよく、2個以上の置換基を有する場合には、それ等の置換基は同一であっても異なってもよい。

【0019】

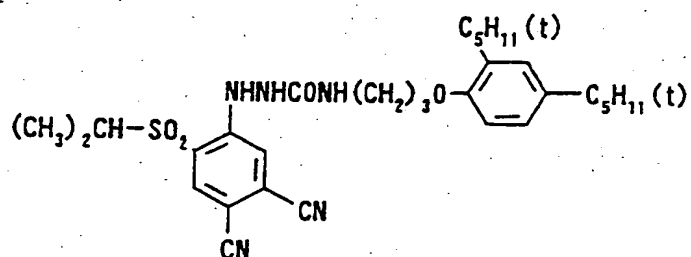
一般式(1)で表される化合物の中でも、 Q^1 が5または6員の不飽和環であるものが好ましく、より好ましくは、 Q^1 は、ベンゼン環、ピリミジン環、1,2,3-トリアゾール環、1,2,4-トリアゾール環、テトラゾール環、1,3,4-チアジアゾール環、1,2,4-チアジアゾール環、1,3,4-オキサジアゾール環、1,2,4-オキサジアゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、イソチアゾール環、イソオキサゾール環、またはこれらの環がベンゼン環もしくは不飽和ヘテロ環と縮合した環である。また、 R^1 はカルバモイル基であるものが好ましく、特に好ましくは、 R^1 は窒素原子上に水素原子を有するカルバモイル基である。

以下に、一般式(1)で表される還元性化合物の具体例を示すが、本発明に用いられる化合物はこれらの具体例によって限定されるものではない。

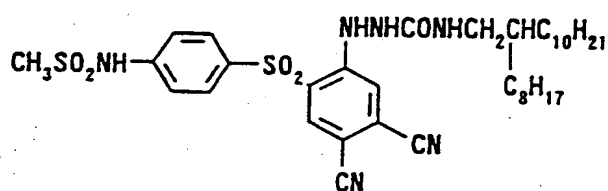
【0020】

【化 9】

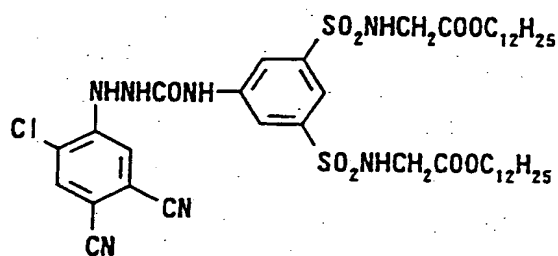
D-101



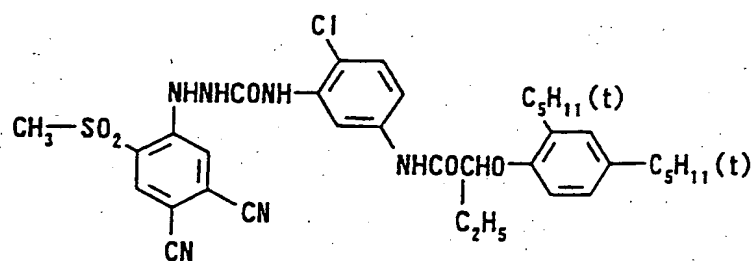
D-102



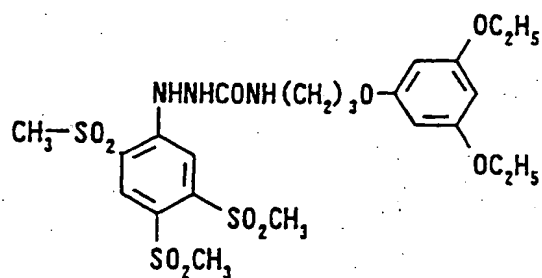
D-103



D-104



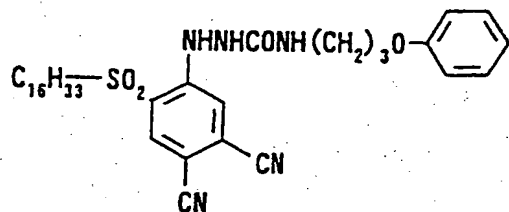
D-105



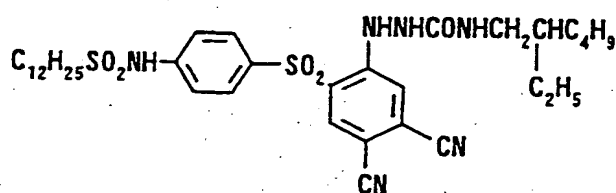
【0 0 2 1】

【化 10】

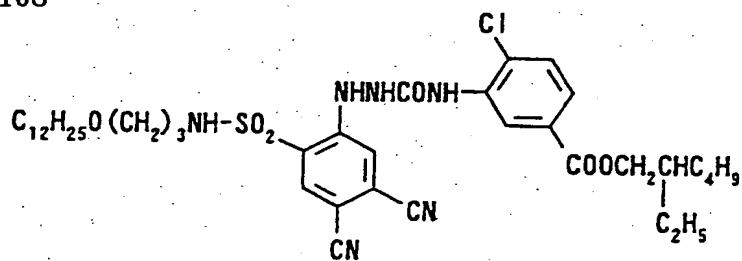
D-106



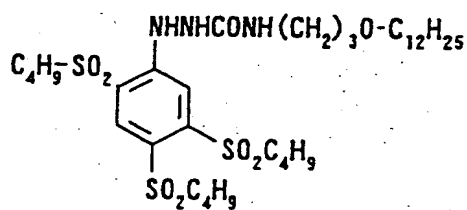
D-107



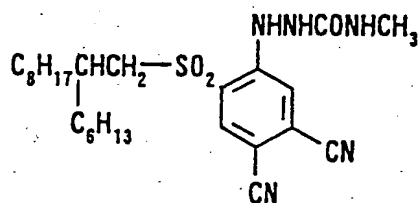
D-108



D-109



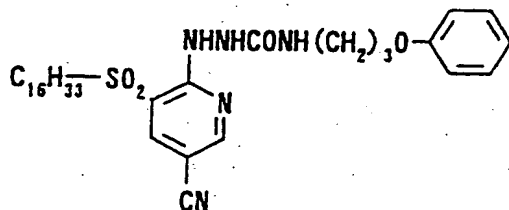
D-110



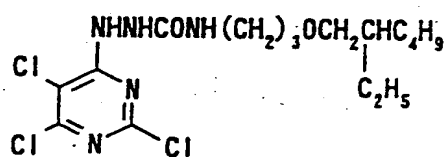
【0022】

【化 1 1】

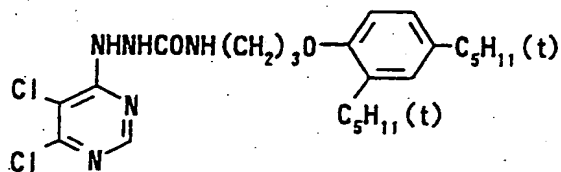
D-111



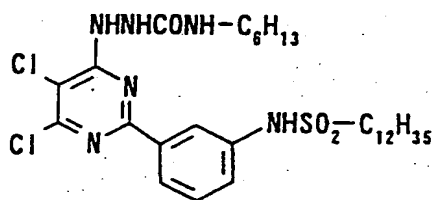
D-112



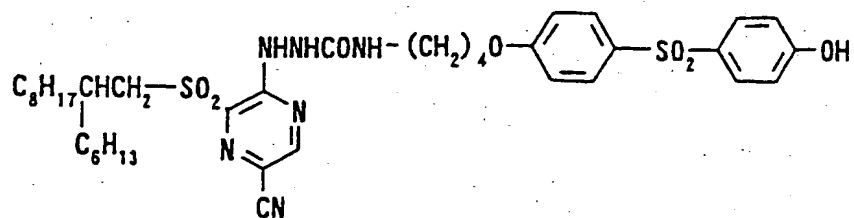
D-113



D-114



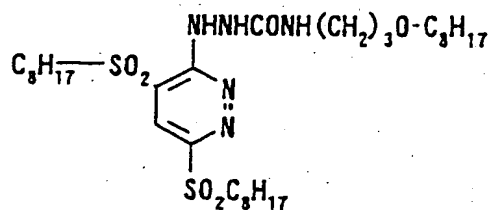
D-115



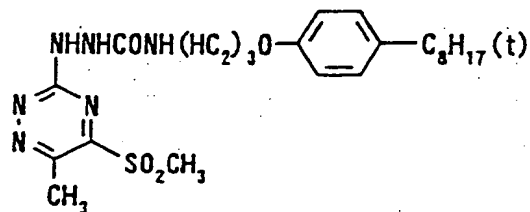
【0023】

【化 1 2】

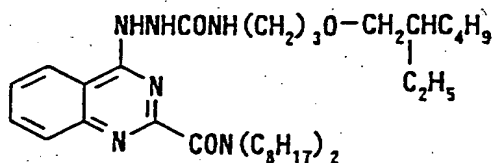
D-116



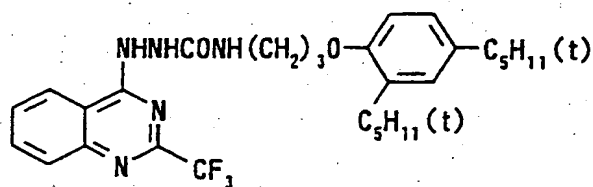
D-117



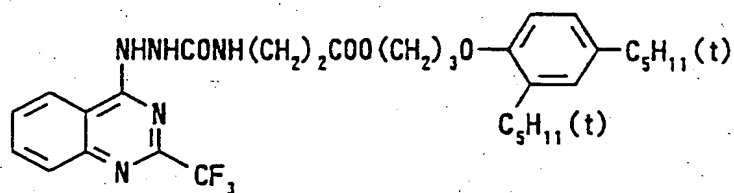
D-118



D-119



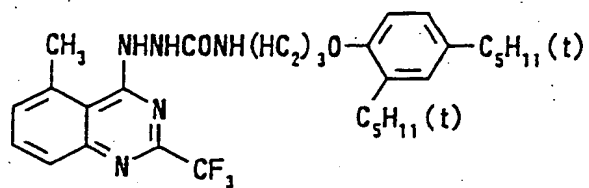
D-120



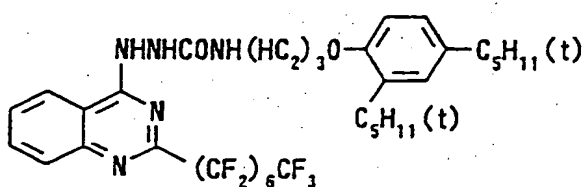
【0024】

【化 13】

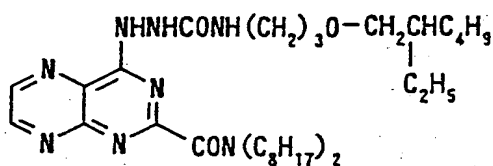
D-121



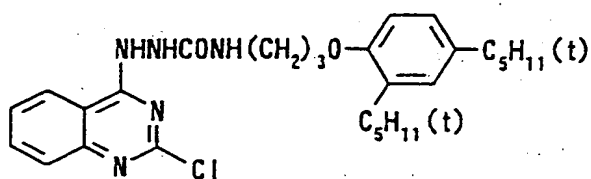
D-122



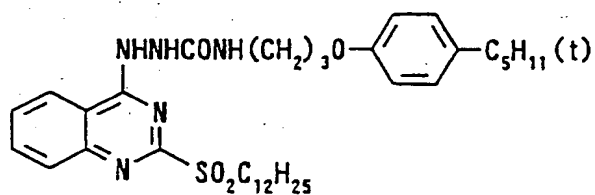
D-123



D-124



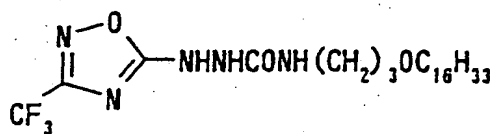
D-125



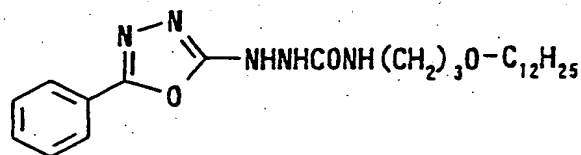
【0025】

【化 14】

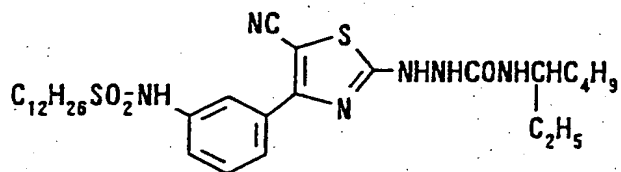
D-126



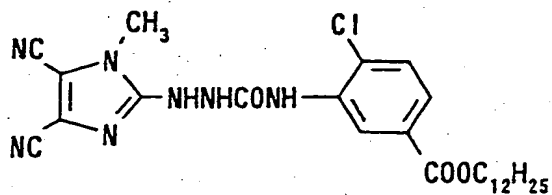
D-127



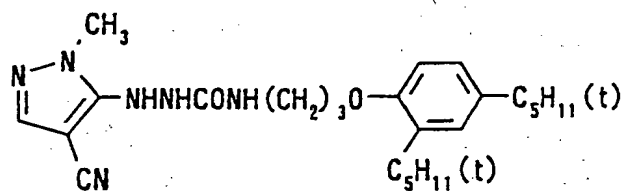
D-128



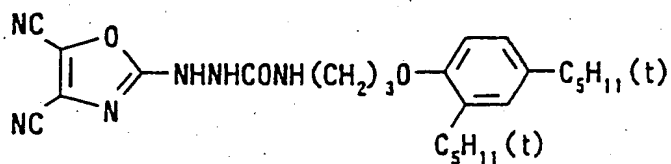
D-129



D-130



D-131

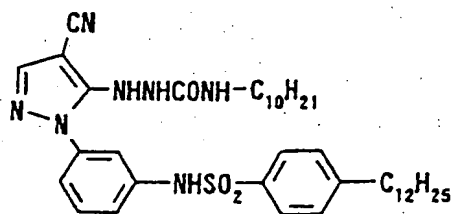


特2000-076273

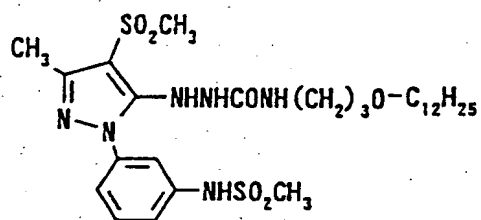
【0026】

【化15】

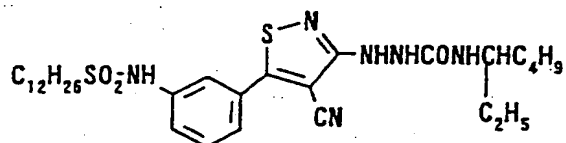
D-132



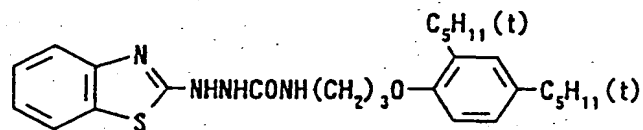
D-133



D-134



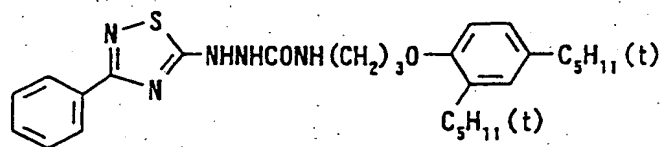
D-135



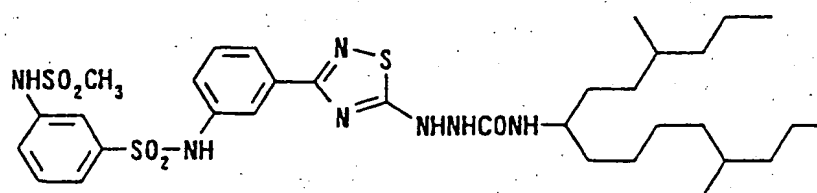
D-136



D-137



D-138

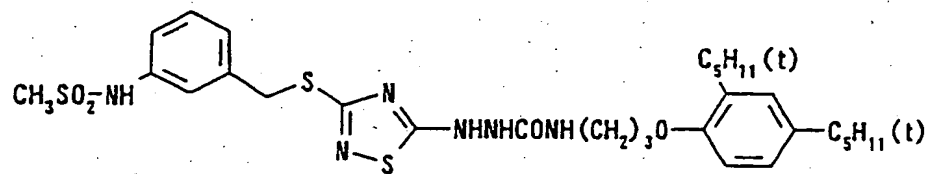


特2000-076273

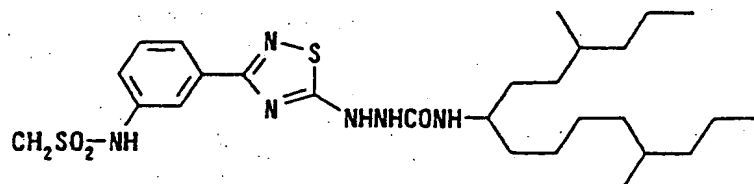
【0027】

【化16】

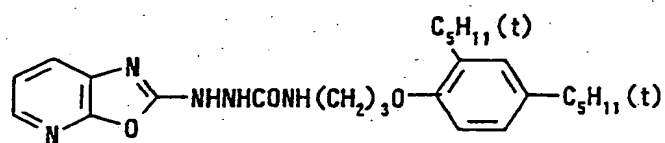
D-139



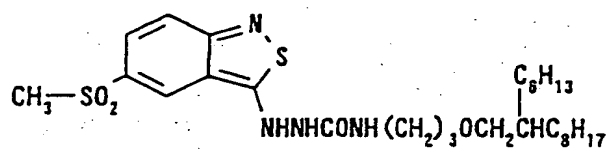
D-140



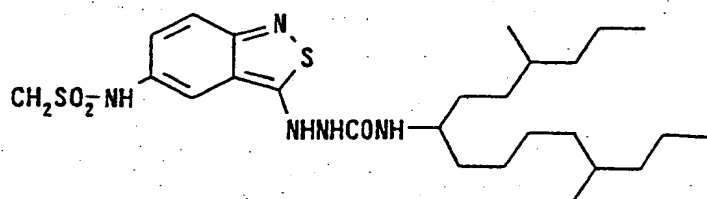
D-141



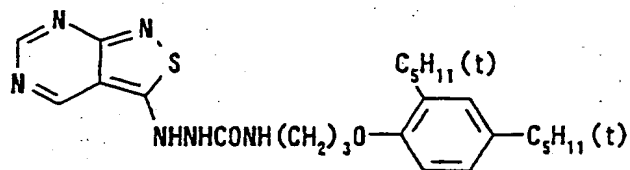
D-142



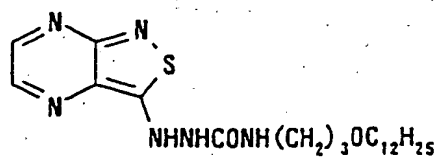
D-143



D-144



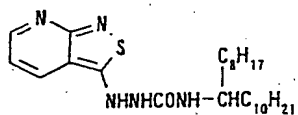
D-145



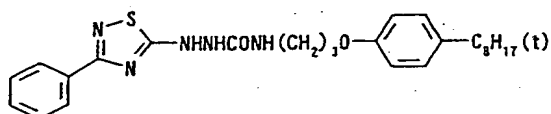
【0028】

【化17】

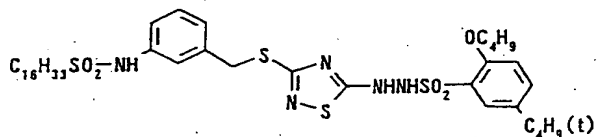
D-146



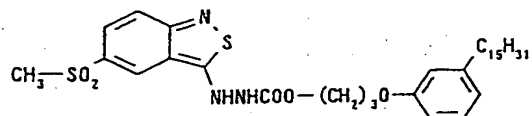
D-147



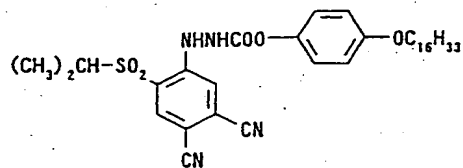
D-148



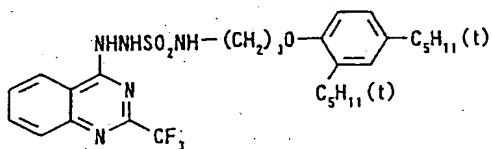
D-149



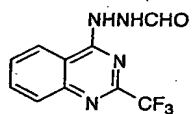
D-150



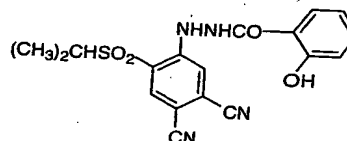
D-151



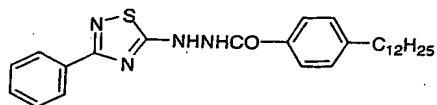
D-152



D-154



D-153



【0029】

一般式(1)で表される還元性化合物の合成は、特開平9-152702号公報、同8-286340号公報、同9-152700号公報、同9-152701号公報、同9-152703号公報、および同9-152704号公報等に記載の方法に従って実施することができる。

一般式(1)で表される還元性化合物の添加量は範囲が広いが、好ましくは銀イオンに対して0.01~100モル倍、さらに好ましくは0.1~10モル倍である。

一般式(1)で表される還元性化合物は、溶液、粉末、固体微粒子分散物、乳化物、オイルプロテクト分散物などいかなる方法で塗布液に添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

【0030】

本発明の熱現像感光材料は、支持体上、感光性ハロゲン化銀および還元可能な銀塩と同一の面に、さらに、銀塩のための還元剤として上記一般式(2)または(3)で表される化合物を有することが好ましい。

一般式(2)において、 $V^1 \sim V^8$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。 $V^1 \sim V^8$ で表される置換基は同一でも異なってもよく、好ましい例として、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、直鎖、分岐、環状またはこれらの組み合わせのアルキル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは1~16、さらに好ましくは1~13であり、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*tert*-オクチル、*n*-アミル、*tert*-アミル、*n*-ドデシル、*n*-トリデシル、シクロヘキシル等)、アルケニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは2~16、さらに好ましくは2~12であり、例えば、ビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニル等)、アリール基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは6~20、さらに好ましくは6~12であり、例えば、フェニル、*p*-メチルフェニル、ナフチル等)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは1~16、さらに好ましくは1~12であり、例

えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等)、アリアルオキシ基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは6~20、さらに好ましくは6~12であり、例えば、フェニルオキシ、2-ナフチルオキシ等)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは2~16、さらに好ましくは2~12であり、例えば、アセトキシ、ベンゾイルオキシ等)、アミノ基(好ましくは炭素数0~20、より好ましくは1~16、さらに好ましくは1~12であり、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、アニリノ基等)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは2~16、さらに好ましくは2~13であり、例えば、アセチルアミノ、トリデカノイルアミノ、ベンゾイルアミノ等)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは1~16、さらに好ましくは1~12であり、例えば、メタンスルホニルアミノ、ブタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノ等)、ウレイド基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは1~16、さらに好ましくは1~12であり、例えば、ウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイド等)、カルバメート基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは2~16、さらに好ましくは2~12であり、例えば、メトキシカルボニルアミノ、フェニルオキシカルボニルアミノ等)、カルボキシル基、カルバモイル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは1~16、さらに好ましくは1~12であり、例えば、カルバモイル、N,N-ジエチルカルバモイル、N-ドデシルカルバモイル、N-フェニルカルバモイル等)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは2~16、さらに好ましくは2~12であり、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、ブトキシカルボニル等)、アシル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは2~16、さらに好ましくは2~12であり、例えば、アセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイル等)、スルホ基、スルホニル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは1~16、さらに好ましくは1~12であり、例えば、メシル、トシル等)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0~20、より好ましくは0~16、さらに好ましくは0~12であり、例えば、スルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイル等)、シアノ基、ニトロ基、ヒドロ

キシル基、メルカプト基、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～16、さらに好ましくは1～12であり、例えば、メチルチオ、ブチルチオ等）、ヘテロ環基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは2～16、さらに好ましくは2～12であり、例えば、ピリジル、イミダゾイル、ピロリジル等）等が挙げられる。これらの置換基はさらに他の置換基で置換されていてもよい。

【0031】

$V^1 \sim V^8$ で表される置換基として特に好ましいものは、アルキル基（例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*tert*-オクチル、*n*-アミル、*tert*-アミル、*n*-ドデシル、*n*-トリデシル、シクロヘキシル等）である。

【0032】

一般式(2)において、 L は $-CH(V^9)-$ または $-S-$ なる連結基を表し、 V^9 は水素原子または置換基を表す。 V^9 で表される置換基の好ましい例として、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、直鎖、分岐、環状またはそれらの組み合わせのアルキル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～16、さらに好ましくは1～13であり、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*tert*-オクチル、*n*-アミル、*tert*-アミル、*n*-ドデシル、*n*-トリデシル、シクロヘキシル、2,4,4-トリメチルペンチル等）、アルケニル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは2～16、さらに好ましくは2～12であり、例えば、ビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニル等）、アリール基（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは6～20、さらに好ましくは6～12であり、例えば、フェニル、*p*-メチルフェニル、ナフチル等）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～16、さらに好ましくは1～12であり、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等）、アリーロキシ基（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは6～20、さらに好ましくは6～12であり、例えば、フェニロキシ、2-ナフチロキシ等）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは2

～16、さらに好ましくは2～12であり、例えば、アセトキシ、ベンゾイルオキシ等)、アミノ基(好ましくは炭素数0～20、より好ましくは1～16、さらに好ましくは1～12であり、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、アニリノ基等)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは2～16、さらに好ましくは2～13であり、例えば、アセチルアミノ、トリデカノイルアミノ、ベンゾイルアミノ等)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～16、さらに好ましくは1～12であり、例えば、メタンスルホニルアミノ、ブタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノ等)、ウレイド基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～16、さらに好ましくは1～12であり、例えば、ウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイド等)、カルバメート基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは2～16、さらに好ましくは2～12であり、例えば、メトキシカルボニルアミノ、フェニルオキシカルボニルアミノ等)、カルボキシル基、カルバモイル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～16、さらに好ましくは1～12であり、例えば、カルバモイル、N、N-ジエチルカルバモイル、N-ドデシルカルバモイル、N-フェニルカルバモイル等)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは2～16、さらに好ましくは2～12であり、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、ブトキシカルボニル等)、アシル基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは2～16、さらに好ましくは2～12であり、例えば、アセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイル等)、スルホ基、スルホニル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～16、さらに好ましくは1～12であり、例えば、メシル、トシル等)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0～20、より好ましくは0～16、さらに好ましくは0～12であり、例えば、スルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイル等)、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、メルカプト基、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～16、さらに好ましくは1～12であり、例えば、メチルチオ、ブチルチオ等)、ヘテロ環基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは2～16、さらに好ましくは2～12であり、例えば

、ピリジル、イミダゾイル、ピロリジル等) 等が挙げられる。これらの置換基はさらに他の置換基で置換されていてもよい。

【 0 0 3 3 】

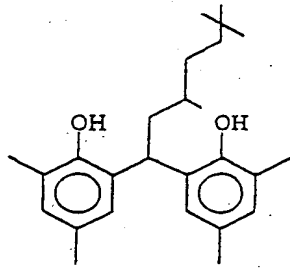
V⁹で表される置換基の特に好ましい例としては、アルキル基 (例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*tert*-オクチル、*n*-アミル、*n*-オクチル、*tert*-アミル、*n*-ドデシル、*n*-トリデシル、シクロヘキシル、2, 4, 4-トリメチルペンチル等)、アルケニル基 (例えば、ビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニル等)、アリール基 (例えば、フェニル、*p*-メチルフェニル、ナフチル等)、ヒドロキシル基、メルカプト基、アルキルチオ基 (例えば、メチルチオ、ブチルチオ等) 等が挙げられる。

以下に、一般式 (2) で表される化合物の具体例を挙げるが、本発明に用いられる化合物はこれらに限定されるものではない。

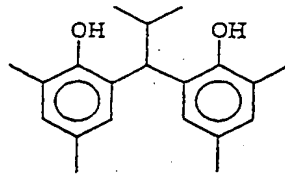
【 0 0 3 4 】

【化 18】

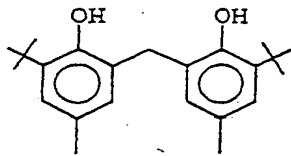
(I-1)



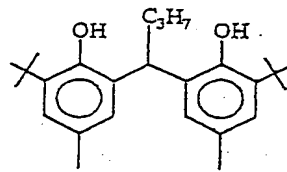
(I-2)



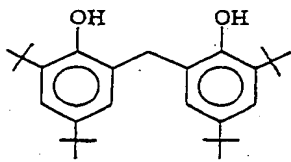
(I-3)



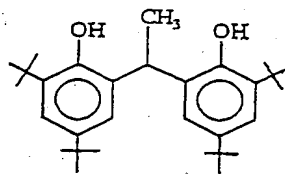
(I-4)



(I-5)



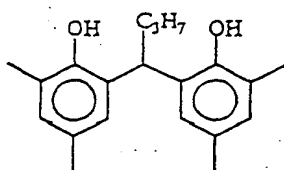
(I-6)



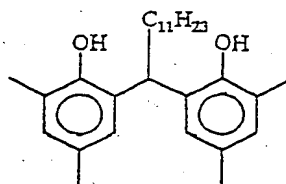
【0035】

【化 1 9】

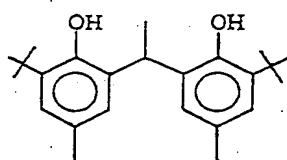
(I-7)



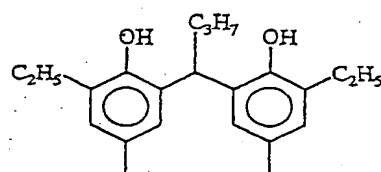
(I-8)



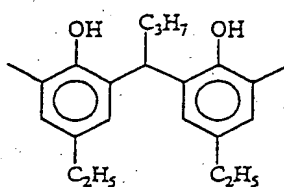
(I-9)



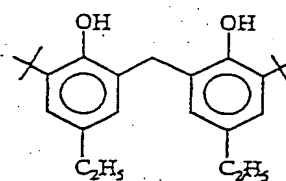
(I-10)



(I-11)



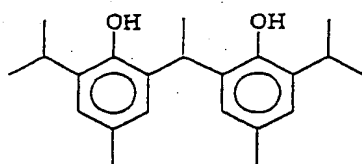
(I-12)



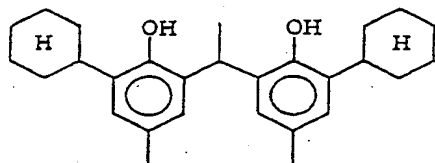
【0 0 3 6】

【化 2 0】

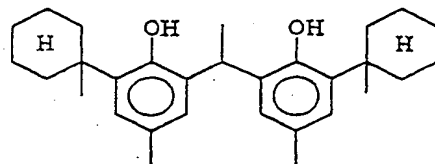
(I-13)



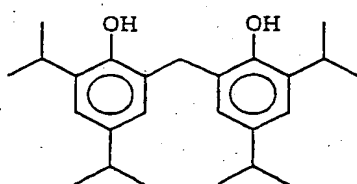
(I-14)



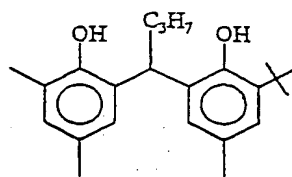
(I-15)



(I-16)



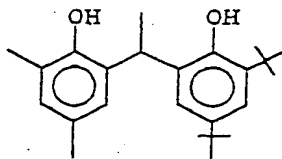
(I-17)



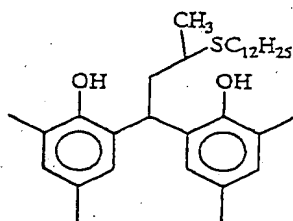
【0 0 3 7】

【化 2 1】

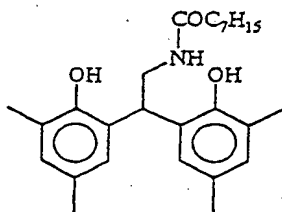
(1-18)



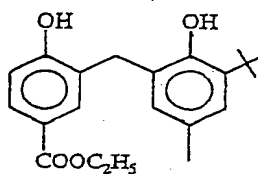
(1-19)



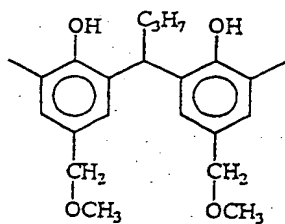
(1 - 20)



(I - 21)



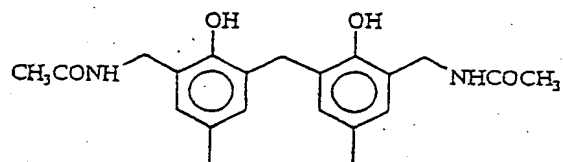
(1-22)



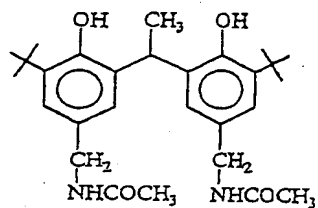
【 0 0 3 8 】

【化 22】

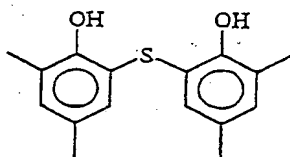
(1-23)



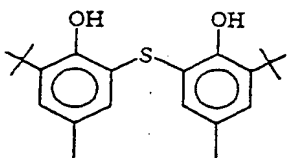
(1-24)



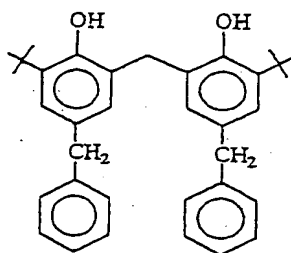
(1-25)



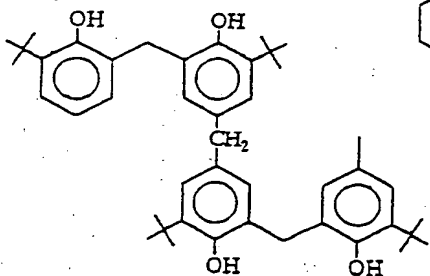
(1-26)



(1-27)



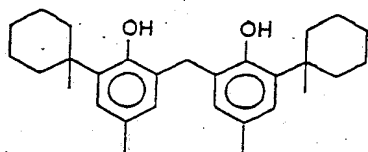
(1-28)



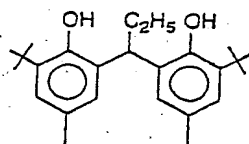
【0039】

【化 2 3】

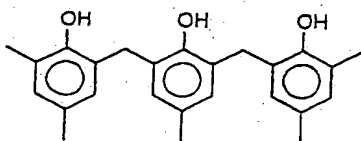
(I-29)



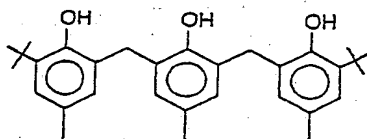
(I-30)



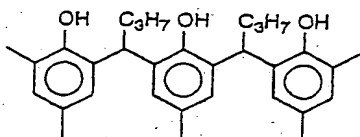
(I-31)



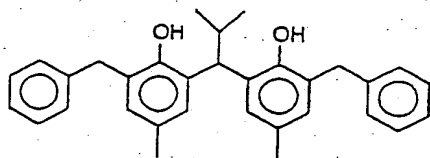
(I-32)



(I-33)



(I-34)



【0 0 4 0】

一般式 (3) において、 $V^{10} \sim V^{14}$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。 $V^{10} \sim V^{14}$ で表される置換基は同一でも異なってもよく、好ましい例として、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、直鎖、分岐、環状またはそれらの組み合わせのアルキル基（好ましくは炭素数 1 ～ 20、より好ましくは 1 ～ 16、さらに好ましくは 1 ～ 13 であり、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*tert*-オクチル、*n*-アミル、*tert*-アミル、*n*-ドデシル、*n*-トリデシル、シクロヘキシル等）、アルケニル基（好ましくは炭素数 2 ～ 20、より好ましくは 2 ～ 16、さらに好ましくは 2 ～ 12 であり、例えば、ビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニル等）、アリール基（好ましくは炭

素数 6~30、より好ましくは 6~20、さらに好ましくは 6~12 であり、例えば、フェニル、p-メチルフェニル、ナフチル等)、アルコキシ基 (好ましくは炭素数 1~20、より好ましくは 1~16、さらに好ましくは 1~12 であり、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等)、アリアルオキシ基 (好ましくは炭素数 6~30、より好ましくは 6~20、さらに好ましくは 6~12 であり、例えば、フェニルオキシ、2-ナフチルオキシ等)、アシルオキシ基 (好ましくは炭素数 2~20、より好ましくは 2~16、さらに好ましくは 2~12 であり、例えば、アセトキシ、ベンゾイルオキシ等)、アミノ基 (好ましくは炭素数 0~20、より好ましくは 1~16、さらに好ましくは 1~12 であり、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、アニリノ基等)、アシルアミノ基 (好ましくは炭素数 2~20、より好ましくは 2~16、さらに好ましくは 2~13 であり、例えば、アセチルアミノ、トリデカノイルアミノ、ベンゾイルアミノ等)、スルホニルアミノ基 (好ましくは炭素数 1~20、より好ましくは 1~16、さらに好ましくは 1~12 であり、例えば、メタンスルホニルアミノ、ブタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノ等)、ウレイド基 (好ましくは炭素数 1~20、より好ましくは 1~16、さらに好ましくは 1~12 であり、例えば、ウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイド等)、カルバメート基 (好ましくは炭素数 2~20、より好ましくは 2~16、さらに好ましくは 2~12 であり、例えば、メトキシカルボニルアミノ、フェニルオキシカルボニルアミノ等)、カルボキシ基、カルバモイル基 (好ましくは炭素数 1~20、より好ましくは 1~16、さらに好ましくは 1~12 であり、例えば、カルバモイル、N,N-ジエチルカルバモイル、N-ドデシルカルバモイル、N-フェニルカルバモイル等)、アルコキシカルボニル基 (好ましくは炭素数 2~20、より好ましくは 2~16、さらに好ましくは 2~12 であり、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、ブトキシカルボニル等)、アシル基 (好ましくは炭素数 2~20、より好ましくは 2~16、さらに好ましくは 2~12 であり、例えば、アセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイル等)、スルホ基、スルホニル基 (好ましくは炭素数 1~20、より好ましくは 1~16、さらに好ましくは 1~12 であり、例えば、メシル、トシル等)、スル

ファモイル基（好ましくは炭素数0～20、より好ましくは0～16、さらに好ましくは0～12であり、例えば、スルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイル等）、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～16、さらに好ましくは1～12であり、例えば、メチルチオ、ブチルチオ等）、ヘテロ環基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは2～16、さらに好ましくは2～12であり、例えば、ピリジル、イミダゾイル、ピロリジル等）等が挙げられる。これらの置換基はさらに他の置換基で置換されていてもよい。

【0041】

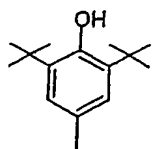
$V^{10} \sim V^{14}$ で表される置換基として特に好ましいものは、アルキル基（例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*tert*-オクチル、*n*-アミル、*tert*-アミル、*n*-ドデシル、*n*-トリデシル、シクロヘキシル等）である。

また、一般式(18)で表される化合物はプレカーサーの形で供給してもよく、あるいは式(18)で表される化合物から誘導される1価の基が連結基〔例えば、 $-C(X)(Y)-$ で表される連結基（式中、X及びYはそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基またはヘテロ環基を示し、これらの基は置換基を有していてもよい）など〕を介して結合している化合物を使用してもよい。

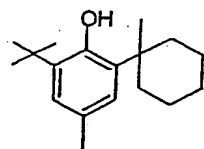
以下に、一般式(3)で表される化合物の具体例を挙げるが、本発明に用いられる化合物はこれらに限定されるものではない。

【0042】

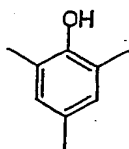
【化 24】



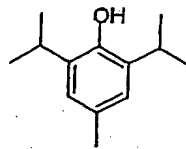
(II-1)



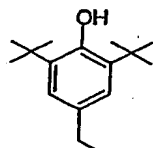
(II-2)



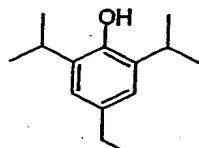
(II-3)



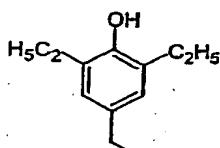
(II-4)



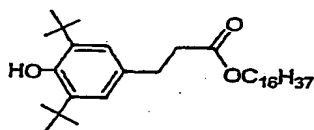
(II-5)



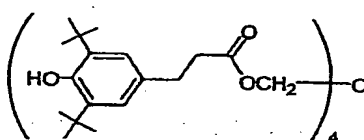
(II-6)



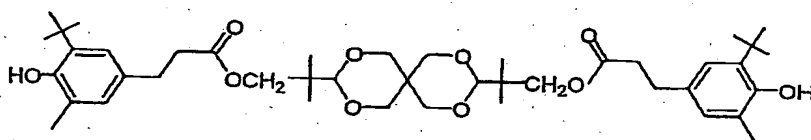
(II-7)



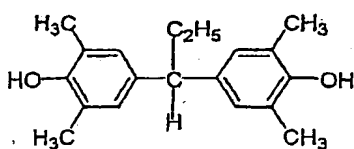
(II-8)



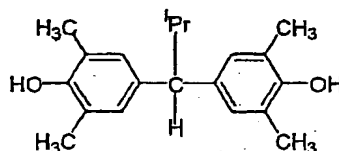
(II-9)



(II-10)



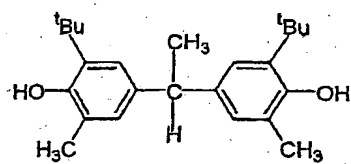
(II-11)



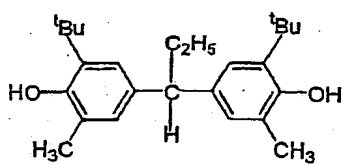
(II-12)

【0043】

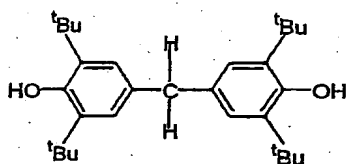
【化 25】



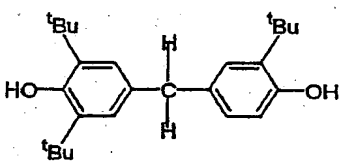
(II-13)



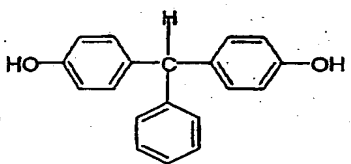
(II-14)



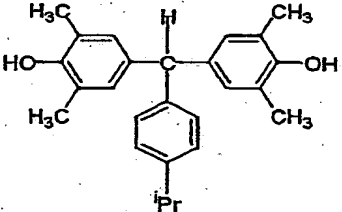
(II-15)



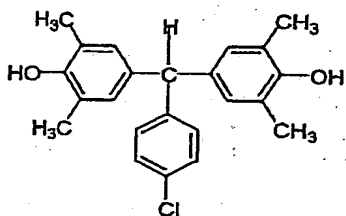
(II-16)



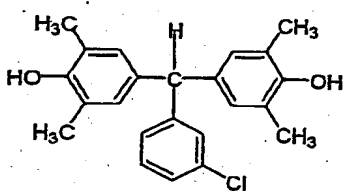
(II-17)



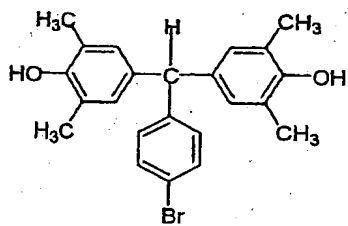
(II-18)



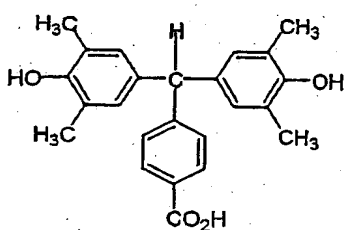
(II-19)



(II-20)



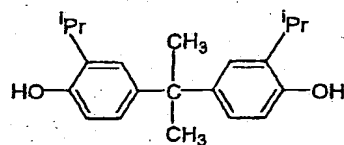
(II-21)



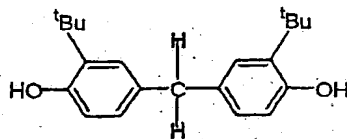
(II-22)

【0044】

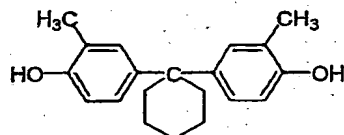
【化 26】



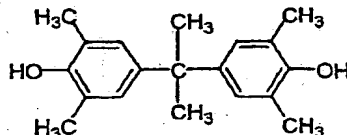
(II-23)



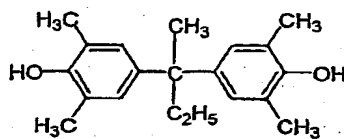
(II-24)



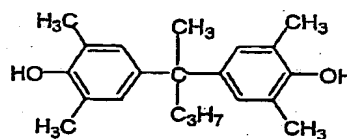
(II-25)



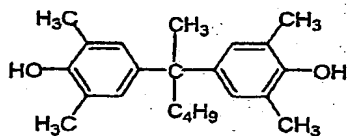
(II-26)



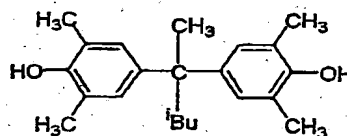
(II-27)



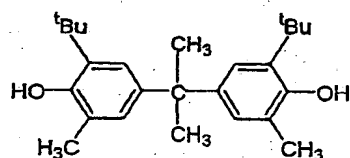
(II-28)



(II-29)



(II-30)



(II-31)

【0045】

一般式(2)または(3)で表される化合物の使用量は、特に制限はないが、好ましくは、一般式(1)で表される化合物の、一般式(2)または(3)で表される化合物に対する含有量は、0.01~1000モル%であり、より好ましくは0.1~100モル%であり、さらに好ましくは0.1~10モル%である。

一般式(2)または(3)で表される化合物は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段(例

えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど）で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

一般式（２）または（３）で表される化合物は、支持体上、感光性ハロゲン化銀および還元可能な銀塩と同一の面であればいずれの層に添加してもよいが、ハロゲン化銀を含む層またはそれに隣接する層に添加することが好ましい。

【 0 0 4 6 】

本発明の熱現像感光材料は、一般式（１）で表される化合物、および一般式（２）または（３）で表される化合物の他に、さらに有機銀塩のための還元剤を含んでいてもよい。有機銀塩のための還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質、好ましくは有機物質である。フェニドン、ハイドロキノンおよびカテコールなどの従来の写真現像剤の他に、ヒンダードフェノール還元剤も好ましい例として挙げることができる。還元剤は、画像形成層を有する面の銀１モルに対して５～５０モル％含まれることが好ましく、１０～４０モル％含まれることがさらに好ましい。還元剤の添加層は支持体に対して画像形成層側のいかなる層でもよい。画像形成層以外の層に添加する場合は銀１モルに対して１０～５０モル％と多めに使用することが好ましい。また、還元剤は現像時のみ有効に機能を持つように誘導化されたいわゆるプレカーサーであってもよい。

【 0 0 4 7 】

本発明の熱現像感光材料においては、「色調剤」と呼ばれる化合物が、銀画像の像密度（画像濃度）、銀の色調および熱現像性を改良する目的で、感光材料中に必要により添加される。

有機銀塩を利用した熱現像感光材料においては広範囲の色調剤を使用することができる。例えば、特開昭４６－６０７７号公報、同４７－１０２８２号公報、同４９－５０１９号公報、同４９－５０２０号公報、同４９－９１２１５号公報、同４９－９１２１５号公報、同５０－２５２４号公報、同５０－３２９２７号公報、同５０－６７１３２号公報、同５０－６７６４１号公報、同５０－１１４２１７号公報、同５１－３２２３号公報、同５１－２７９２３号公報、同５２－１４７８８号公報、同５２－９９８１３号公報、同５３－１０２０号公報、同５

3-76020号公報、同54-156524号公報、同54-156525号公報、同61-183642号公報、特開平4-56848号公報、特公昭49-10727号公報、同54-20333号公報、米国特許第3,080,254号明細書、同第3,446,648号明細書、同第3,782,941号明細書、同第4,123,282号明細書、同第4,510,236号明細書、英国特許第1,380,795号明細書、ベルギー特許第841,910号明細書、特公平1-25050号公報などに開示されている。色調剤の具体例としては、フタルイミドおよびN-ヒドロキシフタルイミド；スクシンイミド、ピラゾリン-5-オン、ならびにキナゾリノン、3-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニルウラゾール、キナゾリンおよび2,4-チアゾリジンジオンのような環状イミド；ナフタルイミド（例えば、N-ヒドロキシ-1,8-ナフタルイミド）；コバルト錯体（例えば、コバルトヘキサミントリフルオロアセテート）；3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、2,4-ジメルカプトピリミジン、3-メルカプト-4,5-ジフェニル-1,2,4-トリアゾールおよび2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールに例示されるメルカプタン；N-(アミノメチル)アリアルジカルボキシイミド、（例えば、(N,N-ジメチルアミノメチル)フタルイミドおよびN,N-(ジメチルアミノメチル)ナフタレン-2,3-ジカルボキシイミド）；ならびにブロック化ピラゾール、イソチウロニウム誘導体およびある種の光退色剤（例えば、N,N-ヘキサメチレンビス(1-カルバモイル-3,5-ジメチルピラゾール)、1,8-(3,6-ジアザオクタン)ビス(イソチウロニウムトリフルオロアセテート)および2-(トリブロモメチルスルホニル)-ベンゾチアゾール）；ならびに3-エチル-5[(3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン)-1-メチルエチリデン]-2-チオ-2,4-オキサゾリジンジオン；フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩、または4-(1-ナフチル)フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメトキシフタラジノンおよび2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオンなどの誘導体；フタラジノンとフタル酸誘導体（例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸、ホモフタル酸など）との組合せ；フタラジン、フタラジン誘導体（例えば、4

ー（1-ナフチル）フタラジン、6-クロロフタラジン、5, 7-ジメトキシフタラジン、6-イソプロピルフタラジン、6-イソブチルフタラジン、6-tert-ブチルフタラジン、5, 7-ジメチルフタラジン、および2, 3-ジヒドロフタラジンなどの誘導体）もしくは金属塩；フタラジンおよびその誘導体とフタル酸誘導体（例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸、ホモフタル酸など）との組合せ；キナゾリンジオン、ベンゾオキサジンまたはナフトオキサジン誘導体；色調調節剤としてだけでなくその場でハロゲン化銀生成のためのハライドイオンの源としても機能するロジウム錯体、例えばヘキサクロロロジウム（III）酸アンモニウム、臭化ロジウム、硝酸ロジウムおよびヘキサクロロロジウム（III）酸カリウムなど；無機過酸化物および過硫酸塩、例えば、過酸化二硫化アンモニウムおよび過酸化水素；1, 3-ベンゾオキサジン-2, 4-ジオン、8-メチル-1, 3-ベンゾオキサジン-2, 4-ジオンおよび6-ニトロ-1, 3-ベンゾオキサジン-2, 4-ジオンなどのベンゾオキサジン-2, 4-ジオン；ピリミジンおよび不斉トリアジン（例えば、2, 4-ジヒドロキシピリミジン、2-ヒドロキシ-4-アミノピリミジンなど）、アザウラシル、およびテトラアザペンタレン誘導体（例えば、3, 6-ジメルカプト-1, 4-ジフェニル-1H, 4H-2, 3a, 5, 6a-テトラアザペンタレン、および1, 4-ジ（o-クロロフェニル）-3, 6-ジメルカプト-1H, 4H-2, 3a, 5, 6a-テトラアザペンタレン）などがある。

【0048】

これらの色調剤は、求められる性能（像密度、銀色調、熱現像改良）、感光材料外への揮発性、昇華性などの特性、被り防止剤などの他の添加剤と組み合わせたときの感光材料の特性などの観点から探索が進められ、多数の色調剤が報告されている。なかでも上記一般式（4）で表されるフタラジン類とフタル酸誘導体との組み合わせが優れていることが知られている。

【0049】

本発明の熱現像感光材料は、支持体上、感光性ハロゲン化銀および還元可能な銀塩と同一の面に、さらに、上記一般式（4）で表されるフタラジン化合物を有

することが好ましい。

一般式(4)において、 R^2 は水素原子または一価の置換基を表す。 R^2 で表される置換基の例としては、アルキル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~12、さらに好ましくは炭素数1~8であり、例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、*n*-オクチル、*n*-デシル、*n*-ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル等)、アルケニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~12、さらに好ましくは炭素数2~8であり、例えばビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニル等)、アルキニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは2~12、さらに好ましくは2~8であり、例えばプロパルギル、3-ペンチニル等が挙げられる。)、アリール基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、さらに好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニル、*p*-メチルフェニル、ナフチル等)、アラルキル基(好ましくは炭素数7~30、好ましくは炭素数7~20、より好ましくは炭素数7~12、さらに好ましくは炭素数1~8のアラルキル基であり、例えば、ベンジル、 α -メチルベンジル、2-フェニルエチル、ナフチルメチル、(4-メチルフェニル)メチル等)、アミノ基(好ましくは炭素数0~20、より好ましくは炭素数0~10、さらに好ましくは炭素数0~6であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノ等)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~12、さらに好ましくは炭素数1~8であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ等)、アリーロキシ基(好ましくは炭素数6~20、より好ましくは炭素数6~16、さらに好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニルオキシ、2-ナフチルオキシ等)、アシル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、さらに好ましくは炭素数1~12であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイル等が挙げられる。)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、さらに好ましくは炭素数2~12であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル等)、アリーロキシカルボニル基(好ましくは炭素数7~20、より好ましくは炭素数7~1

6、さらに好ましくは炭素数7～10であり、例えばフェニルオキシカルボニル等)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、さらに好ましくは炭素数2～10であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシ等)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、さらに好ましくは炭素数2～10であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ等)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、さらに好ましくは炭素数2～12であり、例えばメトキシカルボニルアミノ等)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7～20、より好ましくは炭素数7～16、さらに好ましくは炭素数7～12であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノ等)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、さらに好ましくは炭素数1～12であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノ等)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0～20、より好ましくは炭素数0～16、さらに好ましくは炭素数0～12であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイル等)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、さらに好ましくは炭素数1～12であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイル等)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、さらに好ましくは炭素数1～12であり、例えばメチルチオ、エチルチオ等)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～16、さらに好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニルチオ等)、スルホニル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、さらに好ましくは炭素数1～12であり、例えばメシル、トシル、等)、スルフィニル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、さらに好ましくは炭素数1～12であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニル等)、ウレイド基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、さらに好ましくは炭素数1～12であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイド等)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素

数1～16、さらに好ましくは炭素数1～12であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミド等)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、ヘテロ環基(例えばイミダゾリル、ピリジル、フリル、ピペリジル、モルホリノ等)などが挙げられる。これらの置換基はさらに他の置換基で置換されていてもよい。

【0050】

R^2 は、好ましくは、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基であり、より好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アシル基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基であり、さらに好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン原子であり、特に好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基である。

【0051】

m は1～6の整数を表し、より好ましくは3以下であり、さらに好ましくは2以下である。 $(R^2)_m$ はフタラジン環上に1～6個の R^2 がそれぞれ独立に存在することを示し、 m が2以上の場合、隣接する2つの R が脂肪族または芳香族の環を形成してもよい。脂肪族環は、好ましくは3～8員環であり、より好ましくは5～6員環である。芳香族環は、好ましくはベンゼンまたはナフタレン環である。脂肪族または芳香族の環は、ヘテロ環であってもよく、好ましくは5～6員環である。

【0052】

一般式(4)で表されるフタラジン化合物の製造方法としては、例えば、R. G. Elderfield, "Heterocyclic Compounds

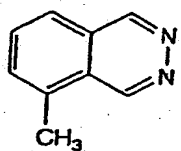
”、John Wiley and Sons、Vol. 1~9、1950-1967 や、A. R. Katritzky、”Comprehensive Heterocyclic Chemistry”、Pergamon Press、1984 などに記載されている様に、対応するフタル酸誘導体（フタルアルデヒド、フタル酸無水物、フタル酸エステル等）をヒドラジンと縮合してフタラジン骨格を形成する方法、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラクロロ- o -キシレンをヒドラジンと縮合してフタラジンを合成する方法や、Tetrahedron Letters、22 巻、345 頁（1981 年）に記載されている様に、アリールアルダジン誘導体を塩化アルミニウムと臭化アルミニウムの混合物と共に溶解条件下に反応させ、環化生成させる方法、特開平 11-180961 号公報記載の、アルダジン化合物を有機溶媒中で塩化アルミニウム触媒により環化させて合成する方法などが挙げられる。

以下に、一般式（4）で表されるフタラジン化合物の具体例を挙げるが、本発明に用いるフタラジン化合物はこれらに限定されるものではない。

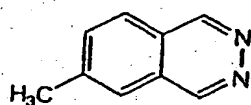
【0053】

【化 27】

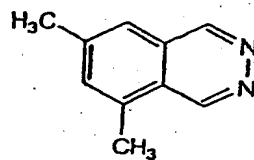
I-1



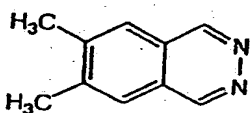
I-2



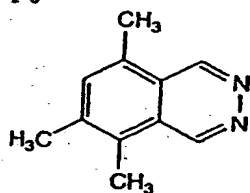
I-3



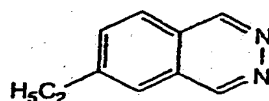
I-4



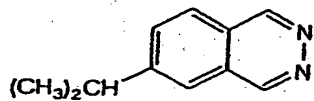
I-5



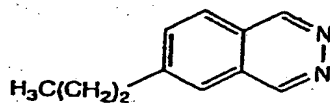
I-6



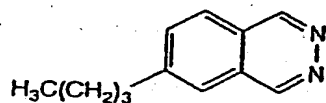
I-7



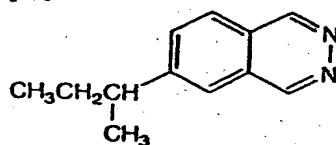
I-8



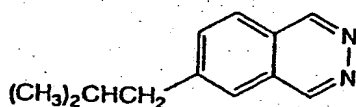
I-9



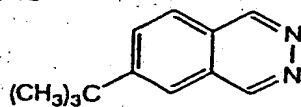
I-10



I-11



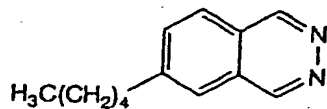
I-12



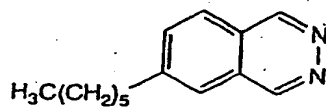
【0054】

【化 28】

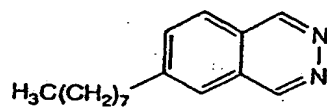
I-13



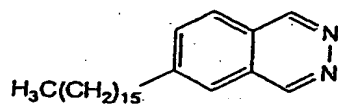
I-15



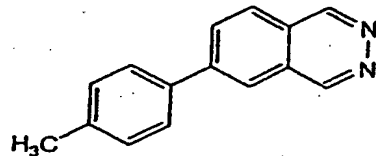
I-17



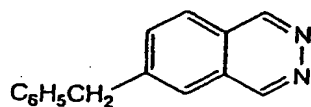
I-19



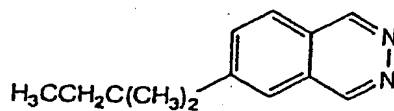
I-21



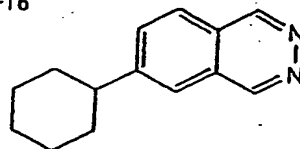
I-23



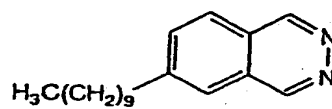
I-14



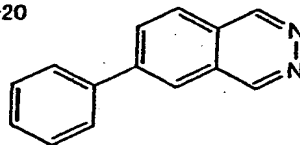
I-16



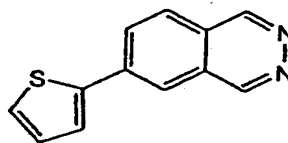
I-18



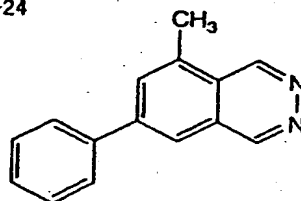
I-20



I-22



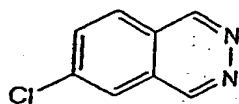
I-24



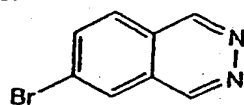
【0055】

【化 29】

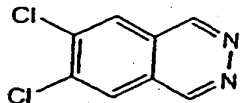
I-25



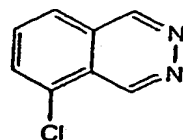
I-26



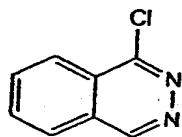
I-27



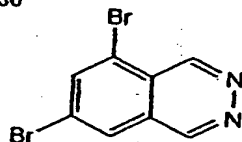
I-28



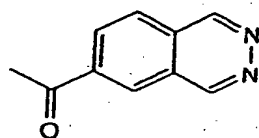
I-29



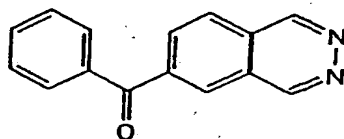
I-30



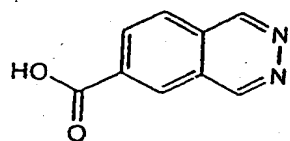
I-31



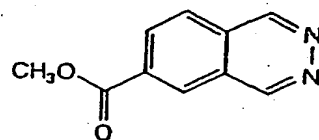
I-32



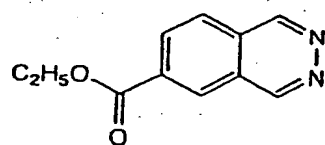
I-33



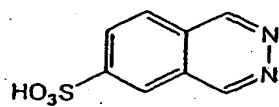
I-34



I-35



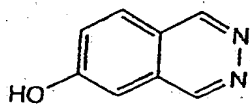
I-36



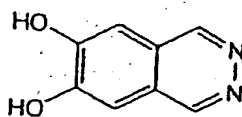
【0056】

【化 30】

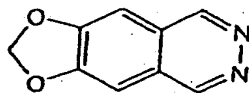
I-37



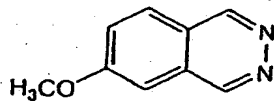
I-38



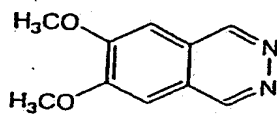
I-39



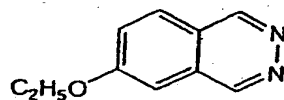
I-40



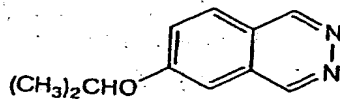
I-41



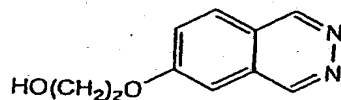
I-42



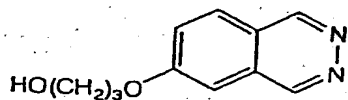
I-43



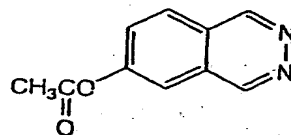
I-44



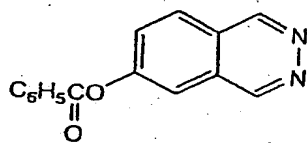
I-45



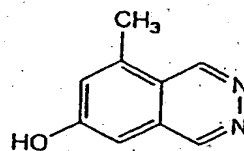
I-46



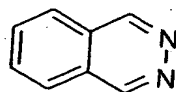
I-47



I-48



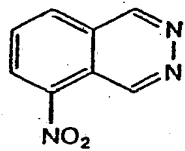
I-49



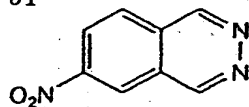
【0057】

【化 3 1】

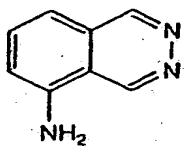
I-50



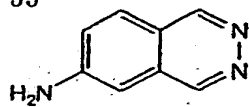
I-51



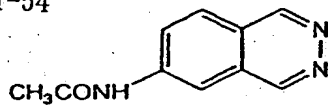
I-52



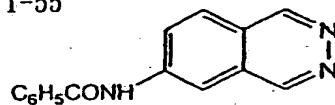
I-53



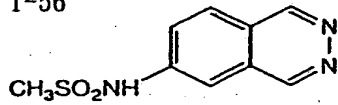
I-54



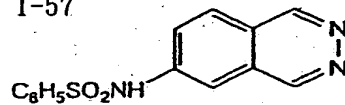
I-55



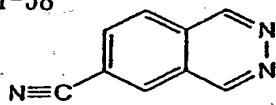
I-56



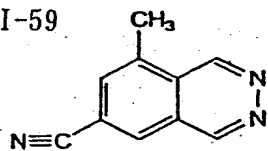
I-57



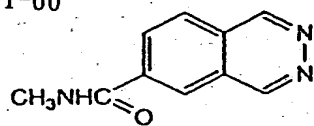
I-58



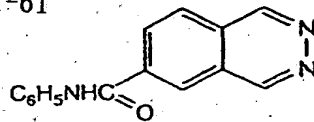
I-59



I-60



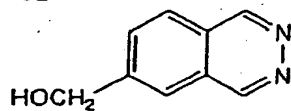
I-61



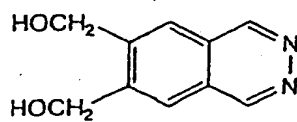
【0058】

【化 3 2】

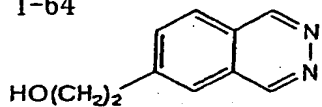
I-62



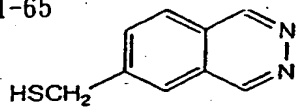
I-63



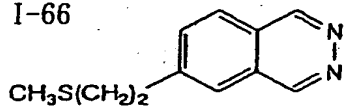
I-64



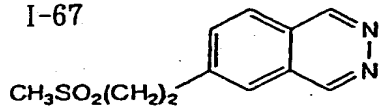
I-65



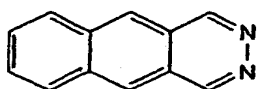
I-66



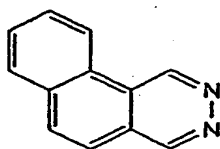
I-67



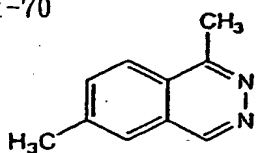
I-68



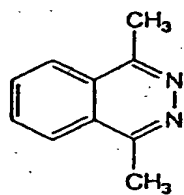
I-69



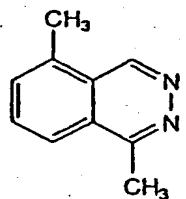
I-70



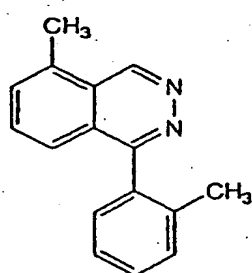
I-71



I-72

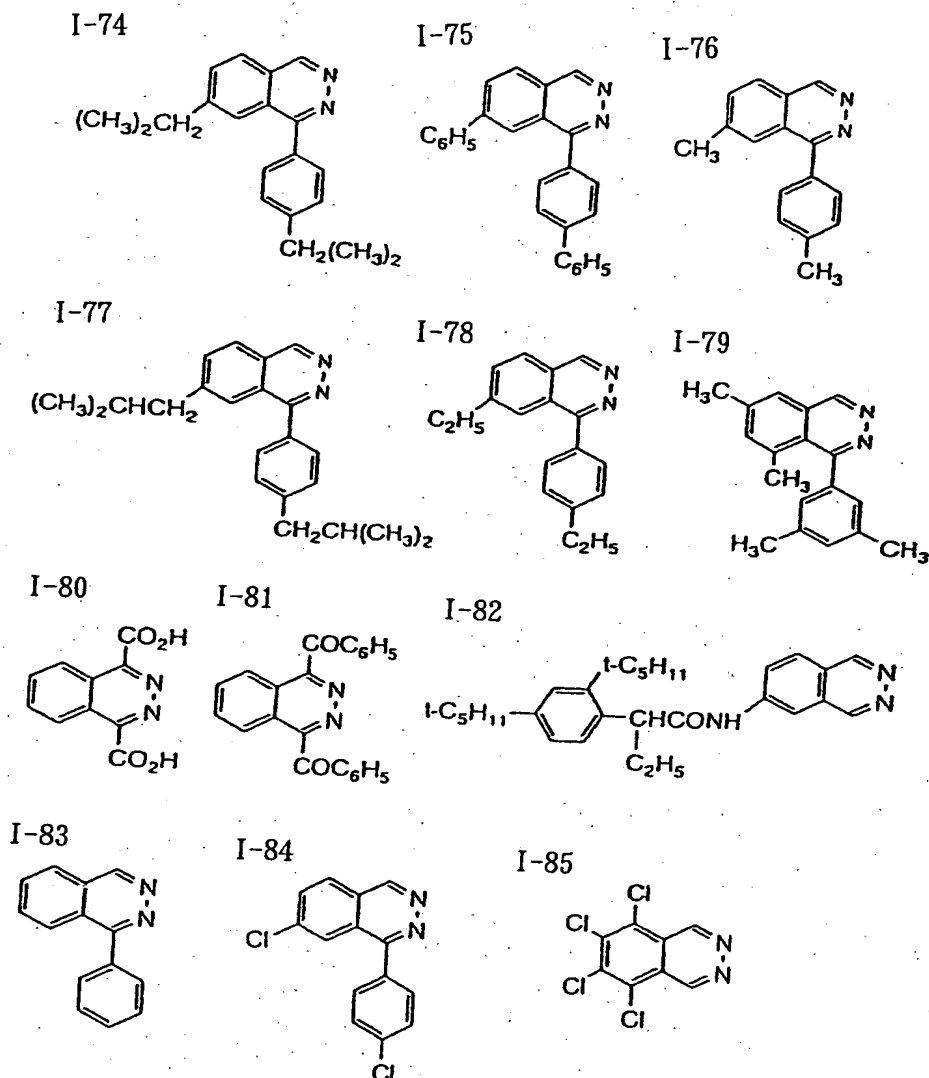


I-73



【0059】

【化 3 3】



【0060】

一般式(4)で表されるフタラジン化合物の使用量は、銀1モル当たり 10^{-4} ～1モルであることが好ましく、より好ましくは 10^{-3} ～0.3モルであり、さら好ましくは 10^{-4} ～0.3モルである。

一般式(4)で表されるフタラジン化合物は、溶液、粉末、固体微粒子分散物、乳化物、オイルプロテクト分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

一般式(4)で表されるフタラジン化合物は、支持体上、感光性ハロゲン化銀および還元可能な銀塩と同一の面であればいずれの層に添加してもよいが、ハロゲン化銀を含む層またはそれに隣接する層に添加することが好ましい。

【0061】

本発明の熱現像感光材料は、白黒感光材料、カラー感光材料のいずれに用いてもよいが、イエロー、マゼンタ、シアンの3原色を用いて色度図上の広範囲の色を得るためには、少なくとも3層のそれぞれ異なるスペクトル領域に感光性を持つハロゲン化銀乳剤層を組み合わせ用いる。たとえば青感層、緑感層、赤感層の3層、緑感層、赤感層、赤外感層の組み合わせなどがある。各感光層は通常のカラース感光材料で知られている種々の配列順序を採ることができる。また、これらの各感光層は必要に応じて2層以上に分割してもよい。感光材料には、保護層、下塗り層、中間層、アンチハレーション層、バック層等の種々の補助層を設けることができる。さらに色分離性を改良するために種々のフィルター染料を添加することもできる。

【0062】

一般に写真感光材料の処理においては塩基を必要とするが、本発明の感光材料においては、さまざまな塩基供給方法が採用できる。例えば、感光材料側に塩基発生機能を与える場合、塩基プレカーサーとして感光材料中に導入することが可能である。このような塩基プレカーサーとしては、例えば熱により脱炭酸する有機酸と塩基の塩、分子内求核置換反応、ロッセン転位またはベックマン転位によりアミン類を放出する化合物などがある。この例については、米国特許第4,514,493号明細書、同第4,657,848号明細書等に記載されている。

【0063】

本発明の熱現像感光材料には超硬調化剤を用いることができる。本発明で用いる超硬調化剤の種類は特に限定されないが、好ましい超硬調化剤として、特願平11-87297号明細書に記載の式(H)で表されるヒドラジン誘導体(具体的には同明細書の表1～表4に記載のヒドラジン誘導体)、特開平10-10672号公報、特開平10-161270号公報、特開平10-62898号公報、特開平9-304870号公報、特開平9-304872号公報、特開平9-

304871号公報、特開平10-31282号公報、米国特許第5,496,695号明細書、欧州特許公開第741,320号公報に記載のすべてのヒドラジン誘導体を挙げることができる。

また、特願平11-87297号明細書に記載の式(1)～(3)で表される置換アルケン誘導体、置換イソオキサゾール誘導体および特定のアセタール化合物、さらに好ましくは同明細書に記載の式(A)または式(B)で表される環状化合物、具体的には同明細書の化8～化12に記載の化合物1～72も用いることができる。さらに、これら超硬調化剤を複数併用してもよい。

【0064】

上記超硬調化剤は、水または適当な有機溶媒、例えばアルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン）、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブなどに溶解して用いることができる。

また、既によく知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルホスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、超硬調化剤の粉末を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、あるいは超音波によって分散して用いることもできる。

超硬調化剤は、支持体に対して画像形成層側のいずれの層に添加してもよいが、該画像形成層あるいはそれに隣接する層に添加することが好ましい。

超硬調化剤の添加量は銀1モルに対し 1×10^{-6} ～1モルが好ましく、 1×10^{-5} ～ 5×10^{-1} モルがより好ましく、 2×10^{-5} ～ 2×10^{-1} モルが最も好ましい。

【0065】

また上記の化合物の他に、米国特許第5,545,515号明細書、同第5,635,339号明細書、同第5,654,130号明細書、国際公開WO97/34196号公報、米国特許第5,686,228号明細書に記載の化合物、或いはまた特開平11-119372号公報、特開平11-133546号公報

、特開平11-119373号公報、特開平11-109546号公報、特開平11-95365号公報、特開平11-95366号公報、特開平11-149136号公報に記載の化合物を用いてもよい。

【0066】

本発明では超硬調画像形成のために、前記の超硬調化剤とともに硬調化促進剤を併用することができる。例えば、米国特許第5,545,505号明細書に記載のアミン化合物、具体的にはAM-1～AM-5、米国特許第5,545,507号明細書に記載のヒドロキサム酸類、具体的にはHA-1～HA-11、米国特許第5,545,507号明細書に記載のアクリロニトリル類、具体的にはCN-1～CN-13、米国特許第5,558,983号明細書に記載のヒドラジン化合物、具体的にはCA-1～CA-6、特開平9-297368号公報に記載のオニウム塩類、具体的にはA-1～A-42、B-1～B-27、C-1～C-14などを用いることができる。

【0067】

上記の一般式(1)で表される化合物は、このような超硬調化剤としての活性を有しないことが好ましい。

【0068】

非感光性銀塩、感光性ハロゲン化銀およびバインダーを有する熱現像感光材料において、蟻酸あるいは蟻酸塩は強いかぶらせ物質となる。本発明では、熱現像感光材料の感光性ハロゲン化銀を含有する画像形成層を有する側の蟻酸あるいは蟻酸塩の含有量が銀1モル当たり5ミリモル以下、さらには1ミリモル以下であることが好ましい。

【0069】

本発明の熱現像感光材料には五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩を超硬調化剤と併用して用いることが好ましい。五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、メタリン酸(塩)、ピロリン酸(塩)、オルトリン酸(塩)、三リン酸(塩)、四リン酸(塩)、ヘキサメタリン酸(塩)などを挙げるることができる。特に好ましく用いられる五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、オルトリン酸(塩)、ヘキサメタリン酸(塩)を挙げる事が

できる。具体的な塩としてはオルトリン酸ナトリウム、オルトリン酸二水素ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸アンモニウムなどがある。

本発明において好ましく用いることができる五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩は、少量で所望の効果を発現するという点から画像形成層あるいはそれに隣接するバインダー層に添加する。

五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩の使用量（感光材料 1 m^2 あたりの塗布量）は感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、 $0.1 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ が好ましく、 $0.5 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ がより好ましい。

【0070】

本発明に用いる感光性ハロゲン化銀は、ハロゲン組成として特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、ヨウ臭化銀、ヨウ塩臭化銀を用いることができる。感光性ハロゲン化銀乳剤の粒子形成については、特開平 11-119374 号公報の段落番号 0217～0224 に記載されている方法で粒子形成することができるが、特にこの方法に限定されるものではない。

ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、十四面体、平板状、球状、棒状、ジャガイモ状等を挙げることができるが、本発明においては特に立方体状粒子あるいは平板状粒子が好ましい。粒子のアスペクト比、面指数など粒子形状の特徴については、特開平 11-119374 号公報の段落番号 0225 に記載されているものと同じである。また、ハロゲン組成の分布はハロゲン化銀粒子の内部と表面において均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、或いは連続的に変化したものでもよい。また、コア／シェル構造を有するハロゲン化銀粒子を好ましく用いることができる。構造としては好ましくは 2～5 重構造、より好ましくは 2～4 重構造のコア／シェル粒子を用いることができる。また塩化銀または塩臭化銀粒子の表面に臭化銀を局在させる技術も好ましく用いることができる。

【0071】

本発明で用いるハロゲン化銀粒子の粒径分布は、単分散度の値が 30% 以下であり、好ましくは 1～20% であり、さらに 5～15% である。ここで単分散度

は、粒径の標準偏差を平均粒径で割った値の百分率(%) (変動係数)として定義されるものである。なおハロゲン化銀粒子の粒径は、便宜上、立方体粒子の場合は稜長で表し、その他の粒子(八面体、十四面体、平板状など)は投影面積円相当直径で算出する。

本発明で用いる感光性ハロゲン化銀粒子は、周期律表の第VII族あるいは第VIII族の金属または金属錯体を含有する。周期律表の第VII族あるいは第VIII族の金属または金属錯体の中心金属として好ましくはロジウム、レニウム、ルテニウム、オスニウム、イリジウムである。特に好ましい金属錯体は、 $(\text{NH}_4)_3\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5$ 、 $\text{K}_2\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5$ 、 K_3IrCl_6 、 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ である。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属および異種金属の錯体を2種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し 1×10^{-9} モル $\sim 1 \times 10^{-3}$ モルの範囲が好ましく、 1×10^{-8} モル $\sim 1 \times 10^{-4}$ モルの範囲がより好ましい。具体的な金属錯体の構造としては特開平7-225449号公報等に記載された構造の金属錯体を用いることができる。これら重金属の種類、添加方法に関しては、特開平11-119374号公報の段落番号0227~0240に記載されている。

【0072】

感光性ハロゲン化銀粒子はヌードル法、フロキュレーション法等、当業界で知られている水洗法により脱塩することができるが、本発明においては脱塩しなくてもよい。

本発明で用いる感光性ハロゲン化銀乳剤は化学増感することが好ましい。化学増感については、特開平11-119374号公報の段落番号0242~0250に記載されている方法を用いることが好ましい。

本発明で用いるハロゲン化銀乳剤には、欧州特許公開第293,917号公報に示される方法により、チオスルホン酸化合物を添加してもよい。

【0073】

本発明に用いる感光性ハロゲン化銀に含有するゼラチンとしては、感光性ハロゲン化銀乳剤の有機銀塩含有塗布液中での分散状態を良好に維持するために、低分子量ゼラチンを使用することが好ましい。低分子量ゼラチンの分子量は、50

0～60, 000であり、好ましくは分子量1, 000～40, 000である。これらの低分子量ゼラチンは粒子形成時あるいは脱塩処理後の分散時に使用してもよいが、脱塩処理後の分散時に使用することが好ましい。また、粒子形成時は通常のゼラチン（分子量100, 000程度）を使用し、脱塩処理後の分散時に低分子量ゼラチンを使用してもよい。

分散媒の濃度は0.05～20質量%にすることができるが、取り扱い上5～15質量%の濃度域が好ましい。ゼラチンの種類としては、通常アルカリ処理ゼラチンが用いられるが、その他に酸処理ゼラチン、フタル化ゼラチンの如き修飾ゼラチンも用いることができる。

【0074】

本発明に用いる感光材料中のハロゲン化銀乳剤は、一種だけを用いてもよいし、二種以上（例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの）を併用してもよい。

本発明で用いる感光性ハロゲン化銀の使用量としては有機銀塩1モルに対して感光性ハロゲン化銀0.01モル～0.5モルが好ましく、0.02モル～0.3モルがより好ましく、0.03モル～0.25モルが特に好ましい。別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の混合方法および混合条件については、それぞれ調製を終了したハロゲン化銀粒子と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があるが、本発明の効果が十分に得られる限り特に制限はない。また、混合する際に2種以上の有機銀塩水分散液と2種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましい方法である。

【0075】

本発明に用いることができる有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された光触媒（感光性ハロゲン化銀の潜像など）および還元剤の存在下で、80℃或いはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する銀塩である。有機銀塩は、還元可能な銀イオン源を含む任意の有機物質であってよい。有機酸の銀塩、

特に（炭素数が10～30、好ましくは15～28の）長鎖脂肪カルボン酸の銀塩が好ましい。配位子が4.0～10.0の範囲の錯体安定度定数を有する有機または無機銀塩の錯体も好ましい。銀供給物質は、好ましくは画像形成層の約5～70質量%を構成することができる。好ましい有機銀塩として、カルボキシル基を有する有機化合物の銀塩を挙げることができる。具体的には、脂肪族カルボン酸の銀塩および芳香族カルボン酸の銀塩を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。脂肪族カルボン酸の銀塩の好ましい例としては、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カプロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、マレイン酸銀、フマル酸銀、酒石酸銀、リノール酸銀、酪酸銀および樟脳酸銀、これらの混合物などを挙げることができる。

【0076】

本発明においては、上記の有機酸銀ないしは有機酸銀の混合物の中でも、ベヘン酸銀含有率75モル%以上の有機酸銀を用いることが好ましく、ベヘン酸銀含有率85モル%以上の有機酸銀を用いることがさらに好ましい。ここでベヘン酸銀含有率とは、使用する有機酸銀に対するベヘン酸銀のモル分率を示す。本発明に用いる有機酸銀中に含まれるベヘン酸銀以外の有機酸銀としては、上記の例示有機酸銀を好ましく用いることができる。

本発明に好ましく用いられる有機酸銀は、上記の有機酸のアルカリ金属塩（Na塩、K塩、Li塩等が挙げられる）溶液または懸濁液と硝酸銀を反応させることにより調製される。これらの調製方法については、特願平11-104187号明細書の段落番号0019～0021に記載の方法を用いることができる。

【0077】

本発明においては、液体を混合するための密閉手段の中に硝酸銀水溶液および有機酸アルカリ金属塩溶液を添加することにより有機酸銀を調製する方法を好ましく用いることができる。具体的には、特願平11-203413号明細書に記載されている方法を用いることができる。

本発明においては有機酸銀の調製時に、硝酸銀水溶液および有機酸アルカリ金属塩溶液、あるいは反応液には水に可溶な分散剤を添加することができる。ここ

で用いる分散剤の種類および使用量については、特願平 1 1 - 1 1 5 4 5 7 号明細書の段落番号 0 0 5 2 に具体例が記載されている。

【 0 0 7 8 】

本発明に用いる有機酸銀は第 3 アルコールの存在下で調製することが好ましい。第 3 アルコールとしては、好ましくは総炭素数 1 5 以下の化合物が好ましく、1 0 以下の化合物が特に好ましい。好ましい第 3 アルコールの例としては、t e r t - ブタノール等が挙げられるが、本発明で使用することができる第 3 アルコールはこれに限定されない。

本発明に用いる第 3 アルコールの添加時期は有機酸銀調製時のいずれのタイミングでもよいが、有機酸アルカリ金属塩の調製時に添加して、有機酸アルカリ金属塩を溶解して用いることが好ましい。また、本発明で用いる第 3 アルコールは、有機酸銀調製時の溶媒としての水に対して質量比で 0 . 0 1 ~ 1 0 の範囲で使用するができるが、0 . 0 3 ~ 1 の範囲で使用するが好ましい。

【 0 0 7 9 】

本発明に用いることができる有機銀塩の形状やサイズは特に制限されないが、特願平 1 1 - 1 0 4 1 8 7 号明細書の段落番号 0 0 2 4 に記載のものを好ましい。有機銀塩の形状は、有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像から求めることができる。単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積加重平均直径の標準偏差を求める方法があり、体積加重平均直径で割った値の百分率（変動係数）は好ましくは 8 0 % 以下、より好ましくは 5 0 % 以下、さらに好ましくは 3 0 % 以下である。測定方法としては、例えば液中に分散した有機銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ（体積加重平均直径）から求めることができる。この測定法での平均粒子サイズとしては 0 . 0 5 μ m ~ 1 0 . 0 μ m の固体微粒子分散物が好ましい。より好ましい平均粒子サイズは 0 . 1 μ m ~ 5 . 0 μ m 、さらに好ましい平均粒子サイズは 0 . 1 μ m ~ 2 . 0 μ m である。

【 0 0 8 0 】

本発明に用いる有機銀塩は、脱塩したものであることが好ましい。脱塩法は特に制限されず、公知の方法を用いることができるが、遠心濾過、吸引濾過、限外

濾過、凝集法によるフロック形成水洗等の公知の濾過方法を好ましく用いることができる。限外濾過の方法については、特願平11-115457号明細書に記載の方法を用いることができる。

本発明では、高S/Nで、粒子サイズが小さく、凝集のない有機銀塩固体分散物を得る目的で、画像形成媒体である有機銀塩を含み、かつ感光性銀塩を実質的に含まない水分散液を高速流に変換した後、圧力降下させる分散法を用いることが好ましい。これらの分散方法については特願平11-104187号明細書の段落番号0027～0038に記載の方法を用いることができる。

【0081】

本発明で用いる有機銀塩固体微粒子分散物の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。具体的には、体積荷重平均直径の標準偏差を体積荷重平均直径で割った値の百分率（変動係数）が80%以下、より好ましくは50%以下、さらに好ましくは30%以下である。

本発明に用いる有機銀塩固体微粒子分散物は、少なくとも有機銀塩と水からなるものである。有機銀塩と水との割合は特に限定されるものではないが、有機銀塩の全体に占める割合は5～50質量%であることが好ましく、特に10～30質量%の範囲が好ましい。前述の分散助剤を用いることは好ましいが、粒子サイズを最小にするのに適した範囲で最少量使用するのが好ましく、有機銀塩に対して0.5～30質量%、特に1～15質量%の範囲が好ましい。

本発明で用いる有機銀塩は所望の量で使用できるが、銀量として0.1～5 g/m²が好ましく、さらに好ましくは1～3 g/m²である。

【0082】

本発明の熱現像感光材料は、支持体上、感光性ハロゲン化銀および還元可能な銀塩と同一の面に、バインダーを有する。画像形成層（感光性層、乳剤層）のバインダーとしては、よく知られている天然または合成樹脂、例えば、ゼラチン、ポリビニルアセタール、ポリビニルクロリド、ポリビニルアセテート、セルロースアセテート、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネートなどから任意のものを選択することができる。当然ながら、コポリマーおよびターポリマーも含まれる。好ましいポリマーは、ポリビ

ニルブチラル、ブチルエチルセルロース、メタクリレートコポリマー、無水マレイン酸エステルコポリマー、ポリスチレンおよびブタジエンスチレンコポリマーである。必要に応じて、これらのポリマーを2種またはそれ以上組合せて使用することができる。そのようなポリマーは、成分をその中に保持するのに十分な量で使用される。すなわち、バインダーとして機能するのに効果的な範囲で使用される。効果的な範囲は、当業者が適切に決定することができる。少なくとも有機銀塩を保持する場合の目安として、バインダー対有機銀塩の割合は、15:1～1:2、特に8:1～1:1の範囲が好ましい。

【0083】

画像形成層のうち少なくとも1層は以下に述べるポリマーラテックスを全バインダーの50質量%以上含有することが好ましい。（以降この画像形成層を「本発明における画像形成層」、バインダーに用いるポリマーラテックスを「本発明で用いるポリマーラテックス」と表す。）また、ポリマーラテックスは画像形成層だけではなく、保護層やバック層に用いてもよく、特に寸法変化が問題となる印刷用途に本発明の熱現像感光材料を用いる場合には、保護層やバック層にもポリマーラテックスを用いる必要がある。ただしここで言う「ポリマーラテックス」とは水不溶な疎水性ポリマーが微細な粒子として水溶性の分散媒中に分散したものである。分散状態としてはポリマーが分散媒中に乳化されているもの、乳化重合されたもの、ミセル分散されたもの、あるいはポリマー分子中に部分的に親水的な構造を持ち分子鎖自身が分子状分散したものなどいずれでもよい。なお本発明で用いるポリマーラテックスについては「合成樹脂エマルジョン（奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行（1978））」、「合成ラテックスの応用（杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行（1993））」、「合成ラテックスの化学（室井宗一著、高分子刊行会発行（1970））」などに記載されている。分散粒子の平均粒径は1～50000nm、より好ましくは5～1000nm程度が好ましい。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限は無く、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。

【0084】

本発明に用いるポリマーラテックスとしては通常の均一構造のポリマーラテッ

クス以外、いわゆるコア／シェル型のラテックスでもよい。この場合コアとシェルはガラス転移温度を変えると好ましい場合がある。

バインダーに用いるポリマーラテックスのポリマーのガラス転移温度 (T_g) は、保護層、バック層と画像形成層とでは好ましい範囲が異なる。画像形成層にあっては熱現像時に写真有用素材の拡散を促すため、 40°C 以下であり、さらには $30\sim 40^{\circ}\text{C}$ が好ましい。保護層やバック層に用いる場合には種々の機器と接触するために $25\sim 70^{\circ}\text{C}$ のガラス転移温度が好ましい。

【0085】

本発明に用いるポリマーラテックスの最低造膜温度 (MFT) は $30^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $0^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$ 程度が好ましい。最低造膜温度をコントロールするために造膜助剤を添加してもよい。造膜助剤は可塑剤ともよばれポリマーラテックスの最低造膜温度を低下させる有機化合物 (通常有機溶剤) で、例えば前述の「合成ラテックスの化学 (室井宗一著、高分子刊行会発行 (1970))」に記載されている。

ポリマーラテックスに用いられるポリマー種としてはアクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ゴム系樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリオレフィン樹脂、またはこれらの共重合体などがある。ポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでも、また架橋されたポリマーでもよい。またポリマーとしては単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでもよいし、2種以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合はランダムコポリマーでもブロックコポリマーでもよい。ポリマーの分子量は数平均分子量で $5000\sim 1000000$ 、好ましくは $10000\sim 100000$ 程度が好ましい。分子量が小さすぎるものは画像形成層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは製膜性が悪く好ましくない。

【0086】

本発明の熱現像感光材料の画像形成層のバインダーとして用いられるポリマーラテックスの具体例としては以下のようなものがある。メチルメタクリレート／エチルアクリレート／メタクリル酸コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート／2-エチルヘキシルアクリレート／スチレン／アクリル酸コポリマーのラ

テックス、スチレン／ブタジエン／アクリル酸コポリマーのラテックス、スチレン／ブタジエン／ジビニルベンゼン／メタクリル酸コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート／塩化ビニル／アクリル酸コポリマーのラテックス、塩化ビニリデン／エチルアクリレート／アクリロニトリル／メタクリル酸コポリマーのラテックスなど。また、このようなポリマーは市販もされていて、以下のようなポリマーが利用できる。例えばアクリル樹脂の例として、セビアン A4635、46583、4601（以上ダイセル化学工業（株）製）、Nipol Lx811、814、821、820、857（以上日本ゼオン（株）製）など、ポリエステル樹脂としては、FINETEX ES650、611、675、850（以上大日本インキ化学（株）製）、WD size、WMS（以上イーストマンケミカル製）など、ポリウレタン樹脂としてはHYDRAN AP10、20、30、40（以上大日本インキ化学（株）製）など、ゴム系樹脂としてはLACSTAR7310K、3307B、4700H、7132C（以上大日本インキ化学（株）製）、Nipol Lx416、410、438C、2507（以上日本ゼオン（株）製）など、塩化ビニル樹脂としてはG351、G576（以上日本ゼオン（株）製）など、塩化ビニリデン樹脂としてはL502、L513（以上旭化成工業（株）製）、アロンD7020、D504、D5071（以上三井東圧（株）製）など、オレフィン樹脂としてはケミパールS120、SA100（以上三井石油化学（株）製）などを挙げることができる。これらのポリマーは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドして用いてもよい。

【0087】

本発明の熱現像感光材料の画像形成層は全バインダーの50質量%以上として上記ポリマーラテックスを用いることが好ましいが、70質量%以上として上記ポリマーラテックスを用いることがより好ましい。

本発明において、画像形成層の全バインダー量は $0.2 \sim 30 \text{ g/m}^2$ 、より好ましくは $1 \sim 15 \text{ g/m}^2$ の範囲が好ましい。画像形成層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

本発明の熱現像感光材料の画像形成層には必要に応じて全バインダーの50質量%以下の範囲でゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロ

キシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどの親水性ポリマーを添加しても良い。これらの親水性ポリマーの添加量は画像形成層の全バインダーの30質量%以下、さらには15質量%以下が好ましい。

【0088】

本発明において、画像形成層は水系の塗布液を塗布後乾燥して調製することが好ましい。ただし、ここで言う「水系」とは塗布液の溶媒（分散媒）の60質量%以上が水であることをいう。塗布液の水以外の成分はメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチルなどの水混和性の有機溶媒を用いることができる。具体的な溶媒組成の例としては、水のほか、以下のようなものがある。水/メタノール=90/10、水/メタノール=70/30、水/エタノール=90/10、水/イソプロパノール=90/10、水/ジメチルホルムアミド=95/5、水/メタノール/ジメチルホルムアミド=80/15/5、水/メタノール/ジメチルホルムアミド=90/5/5。（ただし数字は質量%を表す。）

【0089】

本発明に用いることができる増感色素としては、ハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるもので、露光光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。例えば、550nm～750nmの波長領域を分光増感する色素としては、特開平10-186572号公報の一般式（II）で表される色素が挙げられ、具体的にはII-6、II-7、II-14、II-15、II-18、II-23、II-25の色素を好ましい色素として例示することができる。また、750～1400nmの波長領域を分光増感する色素としては、特開平11-119374号公報の一般式（I）で表される色素が挙げられ、具体的には（25）、（26）、（30）、（32）、（36）、（37）、（41）、（49）、（54）の色素を好ましい色素として例示することができる。さらに、J-bandを形成する色素として、米国特許第5,510,236号明細書、同第3,871,887号明細書の実施例5に記載の色素、特開平2-96131号公報、特開昭59-4875

3号公報に開示されている色素を好ましい色素として例示することができる。これらの増感色素は単独で用いてもよく、2種以上組合せて用いてもよい。

【0090】

これら増感色素の添加については、特開平11-119374号公報の段落番号0106に記載されている方法で添加することができるが、特に、この方法に限定されるものではない。

本発明における増感色素の添加量は、感度やカブリの性能に合わせて所望の量にすることができるが、感光性層のハロゲン化銀1モル当たり 10^{-6} ~1モルが好ましく、さらに好ましくは 10^{-4} ~ 10^{-1} モルである。

【0091】

本発明における感光性ハロゲン化銀および／または還元可能な銀塩は、既知のカブリ防止剤、安定剤前駆体によって、付加的なカブリの生成に対してさらに保護され、在庫貯蔵中における感度の低下に対して安定化することができる。単独または組合せて使用することができる適当なカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体は、米国特許第2,131,038号明細書および同第2,694,716号明細書に記載のチアゾニウム塩、米国特許第2,886,437号明細書および同第2,444,605号明細書に記載のアザインデン、米国特許第2,728,663号明細書に記載の水銀塩、米国特許第3,287,135号明細書に記載のウラゾール、米国特許第3,235,652号明細書に記載のスルホカテコール、英国特許第623,448号明細書に記載のオキシム、ニトロソ、ニトロインダゾール、米国特許第2,839,405号明細書に記載の多価金属塩、米国特許第3,220,839号明細書に記載のチウロニウム塩、ならびに米国特許第2,566,263号明細書および同第2,597,915号明細書に記載のパラジウム、白金および金塩、米国特許第4,108,665号明細書および同第4,442,202号明細書に記載のハロゲン置換有機化合物、米国特許第4,128,557号明細書および同第4,137,079号明細書、同第4,138,365号明細書および同第4,459,350号明細書に記載のトリアジンならびに米国特許第4,411,985号明細書に記載のリン化合物などがある。

【 0 0 9 2 】

本発明に好ましく用いられるカブリ防止剤は有機ハロゲン化物であり、例えば、特開昭 5 0 - 1 1 9 6 2 4 号公報、同 5 0 - 1 2 0 3 2 8 号公報、同 5 1 - 1 2 1 3 3 2 号公報、同 5 4 - 5 8 0 2 2 号公報、同 5 6 - 7 0 5 4 3 号公報、同 5 6 - 9 9 3 3 5 号公報、同 5 9 - 9 0 8 4 2 号公報、同 6 1 - 1 2 9 6 4 2 号公報、同 6 2 - 1 2 9 8 4 5 号公報、特開平 6 - 2 0 8 1 9 1 号公報、同 7 - 5 6 2 1 号公報、同 7 - 2 7 8 1 号公報、同 8 - 1 5 8 0 9 号公報、米国特許第 5, 3 4 0, 7 1 2 号明細書、同第 5, 3 6 9, 0 0 0 号明細書、および同第 5, 4 6 4, 7 3 7 号明細書に開示されているような化合物が挙げられる。

本発明を実施するために必要ではないが、乳剤層にカブリ防止剤として水銀 (II) 塩を加えることが有利なことがある。この目的に好ましい水銀 (II) 塩は酢酸水銀および臭化水銀である。

【 0 0 9 3 】

本発明の熱現像感光材料は、高感度化やカブリ防止を目的として安息香酸類を含有してもよい。本発明に用いられる安息香酸類はいかなる安息香酸誘導体でもよいが、好ましい構造の例としては、米国特許第 4, 7 8 4, 9 3 9 号明細書、同第 4, 1 5 2, 1 6 0 号明細書、特開平 9 - 3 2 9 8 6 5 号公報、特開平 9 - 3 2 9 8 6 4 号公報、特開平 9 - 2 8 1 6 3 7 号公報などに記載の化合物が挙げられる。

安息香酸類の添加量は、いかなる量でもよいが、銀 1 モル当たり 1 μ モル～2 モルが好ましく、より好ましくは 1 ミリモル～0. 5 モルである。安息香酸類の添加法としては、粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行ってもよい。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加してもよい。安息香酸類の添加時期は、塗布液調製のいかなる工程でもよく、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製のいかなる工程でもよいが、有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。安息香酸類は熱現像感光材料のいかなる部位に添加してもよいが、画像形成層である感光層を有する面の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。

【 0 0 9 4 】

本発明の熱現像感光材料には、現像を抑制または促進させて現像を制御すること、分光増感効率を向上させること、現像前後の保存性を向上させることなどを目的として、メルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができる。

メルカプト化合物を使用する場合、いかなる構造のものでもよいが、 $Ar-SM^0$ 、 $Ar-S-S-Ar$ で表されるものが好ましい。式中、 M^0 は水素原子またはアルカリ金属原子であり、 Ar は1個以上の窒素、イオウ、酸素、セレンもしくはテルル原子を有する芳香環基または縮合芳香環基である。好ましくは、複素芳香環はベンゾイミダゾール、ナフトイミダゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、ベンゾオキサゾール、ナフトオキサゾール、ベンゾセレナゾール、ベンゾテルラゾール、カルバゾール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、トリアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、トリアジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、ピリジン、プリン、キノリンまたはキナゾリノンである。この複素芳香環は置換基を有していてもよく、置換基の例としては、ハロゲン（例えば、臭素および塩素）、ヒドロキシ、アミノ、カルボキシ、アルキル（例えば、炭素数1以上、好ましくは炭素数1～4）、アルコキシ（例えば、炭素数1以上、好ましくは炭素数1～4）、およびアリアル（置換基を有していてもよい）が挙げられる。メルカプト置換複素芳香族化合物の例としては、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプト-5-メチルベンゾイミダゾール、6-エトキシ-2-メルカプトベンゾチアゾール、2, 2-ジチオビスベンゾチアゾール、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、4, 5-ジフェニル-2-イミダゾールチオール、2-メルカプトイミダゾール、1-エチル-2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトキノリン、8-メルカプトプリン、2-メルカプト-4 (3H)-キナゾリノン、7-トリフルオロメチル-4-キノリンチオール、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-ピリジンチオール、4-アミノ-6-ヒドロキシ-2-メルカプト-ピリミジンモノヒドレート、2-アミノ-5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、3-アミノ-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、4-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジン、2-メ

ルカプトピリミジン、4, 6-ジアミノ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプト-4-メチルピリミジンヒドロクロリド、3-メルカプト-5-フェニル-1, 2, 4-トリアゾール、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、3-(5-メルカプトテトラゾール)ベンゼンスルホン酸ナトリウム、N-メチル-N-[3-(5-メルカプトテトラゾリル)フェニル]ウレア、2-メルカプト-4-フェニルオキサゾール、N-[3-(メルカプトアセチルアミノ)プロピル]カルバゾールなどが挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

メルカプト化合物の添加量は、画像形成層中の銀1モル当たり0.0001~1モルの範囲が好ましく、さらに好ましくは銀1モル当たり0.001~0.3モルである。

【0095】

本発明の熱現像感光材料の画像形成層（感光性層）には、可塑剤および潤滑剤として、多価アルコール（例えば、米国特許第2, 960, 404号明細書に記載された種類のグリセリンおよびジオール）、米国特許第2, 588, 765号明細書および同第3, 121, 060号明細書に記載の脂肪酸またはエステル、英国特許第955, 061号明細書に記載のシリコーン樹脂などを用いることができる。

【0096】

本発明の熱現像感光材料の画像形成層には、色調改良、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料を用いることができる。これらの染料および顔料はいかなるものでもよいが、例えばカラーインデックス記載の顔料や染料が用いられ、具体的にはピラゾロアゾール染料、アントラキノン染料、アゾ染料、アゾメチン染料、オキソノール染料、カルボシアニン染料、スチリル染料、トリフェニルメタン染料、インドアニリン染料、インドフェノール染料、フタロシアニンをはじめとする有機顔料、無機顔料などが挙げられる。好ましい染料としては、アントラキノン染料（例えば特開平5-341441号公報記載の化合物1~9、特開平5-165147号公報記載の化合物3-6~18および3-23~38等）、アゾメチン染料（特開平5-341441号公報記載の化合物17~47等）、インドアニリン染料（例えば特開平5-289227号公報記載の化合物1

1～19、特開平5-341441号公報記載の化合物47、特開平5-165147号公報記載の化合物2-10～11等）、およびアゾ染料（特開平5-341441号公報記載の化合物10～16等）が挙げられる。

染料および顔料の使用量は、目的の吸収量によって決められるが、一般的に感光材料1m²当たり1μg～1gの範囲が好ましい。染料の添加法としては、溶液、乳化物、固体微粒子分散物、高分子媒染剤に媒染された状態などいかなる方法でもよい。

【0097】

本発明の熱現像感光材料においては、画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。

表面保護層のバインダーとしてはいかなるポリマーでもよいが、カルボン酸残基を有するポリマーを100mg/m²～5g/m²含むことが好ましい。ここでいうカルボン酸残基を有するポリマーとしては、天然高分子（ゼラチン、アルギン酸等）、変性天然高分子（カルボキシメチルセルロース、フタル化ゼラチン等）、合成高分子（ポリメタクリレート、ポリアクリレート、ポリアルキルメタクリレート/アクリレート共重合体、ポリスチレン/ポリメタクリレート共重合体等）などが挙げられる。このようなポリマーのカルボキシ残基の含有量としては、ポリマー100g当たり10mmol～1.4molであることが好ましい。

また、カルボン酸残基はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、有機カチオンなどと塩を形成してもよい。

【0098】

表面保護層には、いかなる付着防止材料を使用してもよい。付着防止材料の例としては、ワックス、シリカ粒子、スチレン含有エラストマー性ブロックコポリマー（例えば、スチレン-ブタジエーン-スチレン、スチレン-イソプレン-スチレン）、酢酸セルロース、セルロースアセテートブチレート、セルロースプロピオネートやこれらの混合物などが挙げられる。また、表面保護層には、架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

【0099】

本発明において、画像形成層もしくは画像形成層の保護層には、米国特許第3

、253, 921号明細書、同第2, 274, 782号明細書、同第2, 527, 583号明細書および同第2, 956, 879号明細書に記載されているような光吸収物質およびフィルター染料を使用することができる。また、例えば米国特許第3, 282, 699号明細書に記載のように染料を媒染することができる。フィルター染料の使用量は、露光波長での吸光度が0.1～3が好ましく、0.2～1.5が特に好ましい。

【0100】

本発明の熱現像感光材料は、支持体の一方の側に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を含む感光性層（好ましくは画像形成層）を有し、他方の側にバック層を有する、いわゆる片面感光材料であることが好ましい。

バック層は、所望の範囲での最大吸収が約0.3以上2.0以下であることが好ましい。所望の範囲が750～1400nmである場合には、750～360nmにおける光学濃度が0.005以上0.5未満であることが好ましく、さらに光学濃度が0.001以上0.3未満のハレーション防止層であることが好ましい。所望の範囲が750nm以下である場合には、画像形成前の所望範囲の最大吸収が0.3以上2.0以下であり、さらに画像形成後の360～750nmの光学濃度が0.005以上0.3未満になるようなハレーション防止層であることが好ましい。画像形成後の光学濃度を上記の範囲に下げる方法としては特に制限はないが、例えば、ベルギー特許第733, 706号明細書に記載されたように、染料による濃度を加熱による消色で低下させる方法、特開昭54-17833号公報に記載の、光照射による消色で濃度を低下させる方法等が挙げられる。

【0101】

ハレーション防止染料を使用する場合、こうした染料は所望の範囲で目的の吸収を有し、処理後に可視領域での吸収が充分少なく、上記バック層の好ましい吸光度スペクトルの形状が得られればいかなる化合物でもよい。例えば以下に挙げるものが開示されているが、本発明はこれに限定されるものではない。単独の染料としては、特開昭59-56458号公報、特開平2-216140号公報、同7-13295号公報、同7-11432号公報、米国特許5, 380, 635号明細書、特開平2-68539号公報第13頁左下欄1行目～同第14頁左

下欄 9 行目、特開平 3 - 2 4 5 3 9 号公報第 1 4 頁左下欄～同第 1 6 頁右下欄記載の化合物が挙げられ、処理で消色する染料としては、特開昭 5 2 - 1 3 9 1 3 6 号公報、同 5 3 - 1 3 2 3 3 4 号公報、同 5 6 - 5 0 1 4 8 0 号公報、同 5 7 - 1 6 0 6 0 号公報、同 5 7 - 6 8 8 3 1 号公報、同 5 7 - 1 0 1 8 3 5 号公報、同 5 9 - 1 8 2 4 3 6 号公報、特開平 7 - 3 6 1 4 5 号公報、同 7 - 1 9 9 4 0 9 号公報、特公昭 4 8 - 3 3 6 9 2 号公報、同 5 0 - 1 6 6 4 8 号公報、特公平 2 - 4 1 7 3 4 号公報、米国特許 4, 0 8 8, 4 9 7 号明細書、同 4, 2 8 3, 4 8 7 号明細書、同 4, 5 4 8, 8 9 6 号明細書、同 5, 1 8 7, 0 4 9 号明細書に記載の化合物が挙げられる。

【 0 1 0 2 】

バック層の好適なバインダーは透明または半透明で、一般に無色であり、具体的には、天然ポリマー、合成樹脂やポリマーおよびコポリマー、その他フィルムを形成する媒体が用いられ、例えば：ゼラチン、アラビアゴム、ポリ（ビニルアルコール）、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ（ビニルピロリドン）、カゼイン、デンプン、ポリ（アクリル酸）、ポリ（メチルメタクリル酸）、ポリ（塩化ビニル）、ポリ（メタクリル酸）、コポリ（スチレンー無水マレイン酸）、コポリ（スチレンーアクリロニトリル）、コポリ（スチレンーブタジエン）、ポリ（ビニルアセタール）類（例えば、ポリ（ビニルホルマール）およびポリ（ビニルブチラール））、ポリ（エステル）類、ポリ（ウレタン）類、フェノキシ樹脂、ポリ（塩化ビニリデン）、ポリ（エポキシド）類、ポリ（カーボネート）類、ポリ（ビニルアセテート）、セルロースエステル類、ポリ（アミド）類が挙げられる。バインダーは水または有機溶媒またはエマルジョンから被覆形成してもよい。

【 0 1 0 3 】

本発明の熱現像感光材料は、搬送性改良のために、感光性乳剤層（好ましくは画像形成層）の表面保護層および／またはバック層またはバック層の表面保護層にマット剤を添加してもよい。マット剤は、一般に水に不溶性の有機または無機化合物の微粒子である。マット剤としては任意のものを使用でき、例えば米国特許第 1, 9 3 9, 2 1 3 号、同 2, 7 0 1, 2 4 5 号、同 2, 3 2 2, 0 3 7 号

、同 3, 2 6 2, 7 8 2 号、同 3, 5 3 9, 3 4 4 号、同 3, 7 6 7, 4 4 8 号等の各明細書に記載の有機マツト剤、同 1, 2 6 0, 7 7 2 号、同 2, 1 9 2, 2 4 1 号、同 3, 2 5 7, 2 0 6 号、同 3, 3 7 0, 9 5 1 号、同 3, 5 2 3, 0 2 2 号、同 3, 7 6 9, 0 2 0 号等の各明細書に記載の無機マツト剤など当業界でよく知られたものを用いることができる。マツト剤として用いることのできる有機化合物の具体例としては、水分散性ビニル重合体の例としてポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル- α -メチルスチレン共重合体、ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、ポリビニルアセテート、ポリエチレンカーボネート、ポリテトラフルオロエチレンなど、セルロース誘導体の例としてはメチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネートなど、澱粉誘導体の例としてカルボキシ澱粉、カルボキシニトロフェニル澱粉、尿素-ホルムアルデヒド-澱粉反応物など、公知の硬化剤で硬化したゼラチンおよびコアセルバート硬化して微少カプセル中空粒体とした硬化ゼラチンなどが挙げられる。無機化合物の例としては、二酸化珪素、二酸化チタン、二酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、公知の方法で減感した塩化銀、同じく臭化銀、ガラス、珪藻土などが挙げられる。上記のマツト剤は必要に応じて異なる種類の物質を混合して用いることができる。マツト剤の大きさ、形状に特に限定はなく、任意の粒径のものを用いることができる。本発明の実施に際しては $0.1 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ の粒径のものを用いるのが好ましい。また、マツト剤の粒径分布は狭くても広くてもよい。一方、マツト剤は感光材料のヘイズ、表面光沢に大きく影響することから、マツト剤作製時あるいは複数のマツト剤の混合により、粒径、形状および粒径分布を必要に応じた状態にすることが好ましい。

【0104】

マツト剤は感光材料の最外表面層もしくは最外表面層として機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。また、乳剤面保護層のマツト度は星屑故障が生じなければいかようにも良いが、ベック平滑度が $500 \sim 10,000$ 秒が好ましく、特に $500 \sim 2,000$ 秒が好ましい。

本発明において、熱現像感光材料が片面感光材料であり、バック層にマット剤を添加するのは好ましい態様である。バック層のマット度としてはベック平滑度が10～1200秒が好ましく、さらに好ましくは50～700秒である。

【0105】

本発明で用いる熱現像写真用乳剤は、支持体上に一またはそれ以上の層を構成する。一層の構成は有機銀塩、ハロゲン化銀、現像剤およびバインダー、ならびに色調剤、被覆助剤および他の補助剤などの所望による追加の材料を含まなければならない。二層の構成は、第1乳剤層（通常は支持体に隣接した層）中に有機銀塩およびハロゲン化銀を含み、第2層または両層中にいくつかの他の成分を含まなければならない。しかし、全ての成分を含む単一乳剤層および保護トップコートを含んでなる二層の構成も考えられる。多色感光性熱現像感光材料の構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許第4,708,928号明細書に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでいてもよい。多染料多色感光性熱現像感光材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特許第4,460,681号明細書に記載されているように、各乳剤層（感光性層）の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

【0106】

米国特許第4,460,681号明細書および同第4,374,921号明細書に示されるような裏面抵抗性加熱層 (backside resistive heating layer) を感光性熱現像写真画像系に使用することもできる。

本発明の熱現像感光材料において、画像形成層（感光性層）、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いてもよい。硬膜剤の例としては、米国特許第4,281,060号明細書、特開平6-208193号公報等に記載のポリイソシアネート類、米国特許第4,791,042号明細書等に記載のエポキシ化合物類、特開昭62-89048号公報等に記載のビニルスルホン系化合物類などが用いられる。

【0107】

本発明の熱現像感光材料においては、塗布性、帯電改良などを目的として界面

活性剤を用いても良い。界面活性剤の例としては、ノニオン系、アニオン系、カチオン系、フッ素系などいかなるものも適宜用いられる。具体的には、特開昭62-170950号公報、米国特許第5,380,644号明細書等に記載のフッ素系高分子界面活性剤、特開昭60-244945号公報、同63-188135号公報等に記載のフッ素系界面活性剤、米国特許第3,885,965号明細書等に記載のポリシロキサン系界面活性剤、特開平6-301140号公報等に記載のポリアルキレンオキサイドやアニオン系界面活性剤などが挙げられる。

【0108】

本発明の熱現像感光材料には、種々の支持体を用いることができる。典型的な支持体としては、ポリエステルフィルム、下塗りポリエステルフィルム、ポリ（エチレンテレフタレート）フィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、硝酸セルロースフィルム、セルロースエステルフィルム、ポリ（ビニルアセタール）フィルム、ポリカーボネートフィルムおよび関連するまたは樹脂状の材料、ならびにガラス、紙、金属などが挙げられる。可撓性基材、特に、バライタおよび／または部分的にアセチル化された α -オレフィンポリマー、特にポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-ブテンコポリマーなどの炭素数2~10の α -オレフィンのポリマーによりコートされた紙支持体が、典型的に用いられる。このような支持体は透明であっても不透明であってもよいが、透明であることが好ましい。これらのうちでも75~200 μ m程度の2軸延伸したポリエチレンテレフタレート（PET）が特に好ましい。

【0109】

一般に、プラスチックフィルムを80℃以上の処理の熱現像機に通すと一般にフィルムの寸法が伸縮する。処理後の材料を印刷製版用途として使用する場合、この伸縮は精密多色印刷を行う時に重大な問題となる。よって、本発明では二軸延伸時にフィルム中に残存する内部歪みを緩和させ、熱現像中に発生する熱収縮歪みをなくす工夫をした、寸法変化の小さいフィルムを用いることが好ましい。例えば、熱現像用写真乳剤を塗布する前に100℃~210℃の範囲で熱処理したポリエチレンテレフタレートなどが好ましく用いられる。ガラス転移温度の高いものも好ましく、ポリエーテルエチルケトン、ポリスチレン、ポリスルホン

、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリカーボネート等が使用できる。

【0110】

本発明の熱現像感光材料は、帯電防止のため、例えば、可溶性塩（例えば塩化物、硝酸塩など）、蒸着金属層、米国特許第2,861,056号明細書および同第3,206,312号明細書などに記載のイオン性ポリマー、または米国特許第3,428,451号明細書等に記載の不溶性無機塩、特開昭60-252349号公報、同57-104931号公報に記載されている酸化スズ微粒子などを含む層を有してもよい。

本発明の熱現像感光材料を用いてカラー画像を得る方法としては、特開平7-13295号公報10頁左欄43行目から11左欄40行目に記載の方法がある。また、カラー染料画像の安定剤としては英国特許第1,326,889号明細書、米国特許第3,432,300号明細書、同第3,698,909号明細書、同第3,574,627号明細書、同第3,573,050号明細書、同第3,764,337号明細書および同第4,042,394号明細書に例示されている。

【0111】

本発明において、熱現像写真乳剤は、浸漬コーティング、エアナイフコーティング、フローコーティング、または米国特許第2,681,294号明細書に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作により被覆することができる。所望により、米国特許第2,761,791号明細書および英国特許第837,095号明細書に記載の方法により2層またはそれ以上の層を同時に被覆することができる。

本発明における熱現像感光材料の中に、追加の層、例えば移動染料画像を受容するための染料受容層、反射印刷が望まれる場合の不透明化層、保護トップコート層および光熱写真技術において既知のプライマー層などを含むことができる。本発明の感光材料はその感光材料一枚のみで画像形成できることが好ましく、受像層等の画像形成に必要な機能性層が別の感光材料とならないことが好ましい。

【0112】

本発明の熱現像感光材料はいかなる方法で現像されても良いが、通常イメージワイズに露光した感光材料を昇温して現像される。用いられる熱現像機の好ましい態様としては、熱現像感光材料をヒートローラーやヒートドラムなどの熱源に接触させるタイプとして、特公平5-56499号公報、特許第684453号明細書、特開平9-292695号公報、特開平9-297385号公報および国際公開W O 9 5 / 3 0 9 3 4 号公報に記載の熱現像機、非接触型のタイプとして、特開平7-13294号公報、国際公開W O 9 7 / 2 8 4 8 9 号公報、同97/28488号公報および同97/28487号公報に記載の熱現像機がある。特に好ましい態様としては非接触型の熱現像機である。好ましい現像温度としては80~250℃であり、さらに好ましくは100~140℃であり、特に好ましくは100~117℃である。現像時間としては1~180秒が好ましく、10~90秒がさらに好ましい。

【0113】

熱現像時における熱現像感光材料の寸法変化による処理ムラを防止する方法として、80℃以上115℃未満（好ましくは113℃以下）の温度で画像が出ないようにして5秒以上加熱した後、110℃以上（好ましくは130℃以下）で熱現像して画像形成させる方法（いわゆる多段階加熱方法）を採用することが有効である。

本発明の感光材料はいかなる方法で露光されても良いが、露光光源としてレーザー光が好ましい。本発明によるレーザー光としては、ガスレーザー、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。また、半導体レーザーと第2高調波発生素子などを用いることもできる。

【0114】

本発明の感光材料は露光時のヘイズが低く、干渉縞が発生しやすい傾向にある。この干渉縞発生防止技術としては、特開平5-113548号公報などに開示されているレーザー光を感光材料に対して斜めに入光させる技術や、国際公開W O 9 5 / 3 1 7 5 4 号などに開示されているマルチモードレーザーを利用する方法が知られており、これらの技術を用いることが好ましい。

本発明の感光材料を露光するにはSPIE vol.169 Laser Printing 1161

28頁(1979)、特開平4-51043号公報、国際公開WO95/31754号公報などに開示されているようにレーザー光が重なるように露光し、走査線が見えないようにすることが好ましい。

【0115】

本発明の熱現像感光材料の熱現像処理に用いられる熱現像機の一構成例を図1に示す。図1は熱現像機の側面図を示したものである。図1の熱現像機は熱現像感光材料10を平面状に矯正および予備加熱しながら加熱部に搬入する搬入ローラー対11(下部ローラーがヒートローラー)と熱現像後の熱現像感光材料10を平面状に矯正しながら加熱部から搬出する搬出ローラー対12を有する。熱現像感光材料10は搬入ローラー対11から搬出ローラー対12へと搬送される間に熱現像される。この熱現像中の熱現像感光材料10を搬送する搬送手段は画像形成層を有する面が接触する側に複数のローラー13が設置され、その反対側のバック面が接触する側には不織布(例えば芳香族ポリアミドやテフロンから成る)等が貼り合わされた平滑面14が設置される。熱現像感光材料10は画像形成層を有する面に接触する複数のローラー13の駆動により、バック面は平滑面14の上を滑って搬送される。加熱手段はローラー13の上部および平滑面14の下部に熱現像感光材料10の両面から加熱されるように加熱ヒーター15が設置される。この場合の加熱手段としては板状ヒーター等が挙げられる。ローラー13と平滑面14とのクリアランスは平滑面の部材により異なるが、熱現像感光材料10が搬送できるクリアランスに適宜調整される。好ましくは0~1mmである。

【0116】

ローラー13の表面の材質および平滑面14の部材は、高温耐久性があり、熱現像感光材料10の搬送に支障がなければ何でもよいが、ローラー表面の材質はシリコンゴム、平滑面の部材は芳香族ポリアミドまたはテフロン(PTFE)製の不織布が好ましい。加熱手段としては複数のヒーターを用い、それぞれ加熱温度を自由に設定することが好ましい。

なお、加熱部は、搬入ローラー対11を有する予備加熱部Aと、加熱ヒーター15を備えた熱現像処理部Bとで構成されるが、熱現像処理部Bの上流の予備加

熱部 A は、熱現像温度よりも低く（例えば 10～30℃程度低く）、熱現像感光材料 10 中の水分量を蒸発させるのに十分な温度および時間に設定することが望ましく、熱現像感光材料 10 の支持体のガラス転移温度（ T_g ）よりも高い温度で、現像ムラが出ないように設定することが好ましい。

【0117】

熱現像処理部 B の下流にはガイド板 16 が設置され、搬出ローラー対 12 とガイド板 16 とを有する徐冷部 C が設置される。

ガイド板 16 は熱伝導率の低い素材が好ましく、冷却は徐々に行うのが好ましい。

以上、図示例に従って説明したが、これに限らず、例えば特開平 7-13294 号公報に記載のものなど、本発明に用いられる熱現像機は種々の構成のものであってもよい。また、本発明において好ましく用いられる多段加熱方法の場合は、加熱温度の異なる熱源を 2 個以上設置し、連続的に異なる温度で加熱するようにすればよい。

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、試薬、割合、操作等は、本発明の精神から逸脱しない限り適宜変更することができる。しがたって、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。

【0118】

【実施例】

<実施例 1>

《PET 支持体の作成》

テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い、固有粘度 0.66（フェノール／テトラクロルエタン＝6／4（質量比）中 25℃で測定）のポリエチレンテレフタレートを得た。これをペレット化して 130℃で 4 時間乾燥し、300℃で溶融後 T 型ダイから押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が 175 μm になるような厚みの未延伸フィルムを作成した。

これを、周速の異なるロールを用いて 110℃で 3.3 倍に縦延伸し、ついでテンターを用いて 130℃で 4.5 倍に横延伸した。次に、240℃で 20 秒間

熱固定後、同じ温度で横方向に4%緩和した。この後、テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、 4 kg/cm^2 で巻き取り、厚み $175\text{ }\mu\text{m}$ のロールを得た。

【0119】

《表面コロナ処理》

ピラー社製ソリッドステートコロナ処理機6KVAモデルを用い、支持体の両面を室温で 20 m/分 で処理した。この時の電流、電圧の読み取り値から、支持体には $0.375\text{ kV}\cdot\text{A}\cdot\text{分/m}^2$ の処理がなされていることがわかった。この時の処理周波数は 9.6 kHz 、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは 1.6 mm であった。

【0120】

《下塗り支持体の作成》

(下塗り塗布液Aの調製)

ポリエステル共重合体水分散物ペスレジンA515GB(30%、高松油脂(株)製) 200 ml にポリスチレン微粒子(平均粒径 $0.2\text{ }\mu\text{m}$) 1 g 、界面活性剤1(1質量%) 20 ml を添加し、これに蒸留水を加えて 1000 ml として下塗り塗布液Aとした。

(下塗り塗布液Bの調製)

蒸留水 680 ml にスチレン-ブタジエン共重合体水分散物(スチレン/ブタジエン/イタコン酸=47/50/3(質量比)、濃度30質量%) 200 ml 、ポリスチレン微粒子(平均粒径 $2.5\text{ }\mu\text{m}$) 0.1 g を添加し、さらに蒸留水を加えて 1000 ml として下塗り塗布液Bとした。

【0121】

(下塗り塗布液Cの調製)

イナートゼラチン 10 g を蒸留水 500 ml に溶解し、そこに特開昭61-20033号公報記載の酸化スズ-酸化アンチモン複合物微粒子の水分散物(40質量%) 40 g を添加し、これに蒸留水を加えて 1000 ml にして下塗り塗布液Cとした。

(下塗り支持体の作成)

上記コロナ放電処理を施した後、下塗り塗布液Aをバーコーターでウェット塗布量が 5 ml/m^2 になるように塗布して 180°C で5分間乾燥した。乾燥膜厚は約 $0.3 \mu\text{m}$ であった。次いでこの裏面（バック面）にコロナ放電処理を施した後、下塗り塗布液Bをバーコーターでウェット塗布量が 5 ml/m^2 、乾燥膜厚が約 $0.3 \mu\text{m}$ になるように塗布して 180°C で5分間乾燥し、さらにこの上に下塗り塗布液Cをバーコーターでウェット塗布量が 3 ml/m^2 、乾燥膜厚が約 $0.03 \mu\text{m}$ になるように塗布して 180°C で5分間乾燥し、下塗り支持体を作成した。

【0122】

《有機酸銀分散物の調製》

ヘンケル社製ベヘン酸（製品名Edenor C22 85R）43.8g、蒸留水730ml、tert-ブタノール60mlを 79°C で攪拌しながら、1N水酸化ナトリウム水溶液117mlを55分かけて添加し、240分反応させた。次いで、硝酸銀19.2gの水溶液112.5mlを45秒かけて添加し、そのまま20分間放置し、 30°C に降温した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を濾水の伝導度が $30 \mu\text{S/cm}$ になるまで水洗した。こうして得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして取り扱い、乾燥固形分100g相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール（商品名：PVA205）7.4gおよび水を添加し、全体量を385gとしてからホモミキサーにて予備分散した。

【0123】

次に予備分散済みの原液を分散機（商品名：マイクロフルイダイザーM-110S-EH、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、G10Zインタラクションチャンバー使用）の圧力を 1750 kg/cm^2 に調節して、三回処理し、ベヘン酸銀分散物Bを得た。こうして得たベヘン酸銀分散物に含まれるベヘン酸銀粒子は平均短径 $0.04 \mu\text{m}$ 、平均長径 $0.8 \mu\text{m}$ 、変動係数30%の針状粒子であった。粒子サイズの測定は、Malvern Instruments Ltd.製MasterSizerXにて行った。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクションチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで所望の分散

温度に設定した。

【0124】

《還元剤の25質量%分散物の調製》

一般式(1)で表される化合物、および一般式(2)または(3)で表される化合物(表1に記載の種類)80gとクラレ(株)製変性ポバールMP203の20%水溶液64gに水176gを添加しよく混合してスラリーとした。平均直径0.5mmのジルコニアビーズ800gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4Gサンドグラインダーミル:アイメックス(株)製)にて5時間分散し還元剤分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子は平均粒径0.72 μ mであった。

【0125】

《メルカプト化合物の20質量%分散物の調製》

3-メルカプト-4-フェニル-5-ヘプチル-1,2,4-トリアゾール64gとクラレ(株)製変性ポバールMP203の20%水溶液32gに水224gを添加しよく混合してスラリーとした。平均直径0.5mmのジルコニアビーズ800gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4Gサンドグラインダーミル:アイメックス(株)製)にて10時間分散しメルカプト分散物を得た。こうして得たメルカプト化合物分散物に含まれるメルカプト化合物粒子は平均粒径0.67 μ mであった。

【0126】

《有機ポリハロゲン化合物の30質量%分散物の調製》

2-トリブロモメチルスルホニルナフタレンを116gとクラレ(株)製変性ポバールMP203の20質量%水溶液48gと水224gを添加しよく混合してスラリーとした。平均直径0.5mmのジルコニアビーズ800gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4Gサンドグラインダーミル:アイメックス(株)製)にて5時間分散し有機ポリハロゲン化合物分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれるポリハロゲン化合物粒子は平均粒径0.74 μ mであった。

【0127】

《化合物Gの22質量%分散物の調整》

化合物Gを10kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製、ポパールMP203）の20質量%水溶液10kgに、水16kgを添加して、よく混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル（UVM-2：アイメックス（株）製）にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて化合物Gの濃度が22質量%になるように調製し、分散物を得た。こうして得た分散物に含まれる化合物Gの粒子はメジアン径0.55 μ m、最大粒子径2.0 μ m以下であった。得られた分散物は孔径10.0 μ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0128】

《フタラジン化合物のメタノール溶液の調製》

フタラジン化合物として、6-イソプロピルフタラジン26gをメタノール100mlに溶解して使用した。

《顔料の20質量%分散物の調製》

C.I. Pigment Blue 60を64gと花王（株）製デモールNを6.4gに水250gを添加しよく混合してスラリーとした。平均直径0.5mmのジルコニアビーズ800gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機（1/4Gサンドグラインダーミル：アイメックス（株）製）にて25時間分散し顔料分散物を得た。こうして得た顔料分散物に含まれる顔料粒子は平均粒径0.21 μ mであった。

【0129】

《ハロゲン化銀粒子1の調製》

蒸留水1421mlに1質量%臭化カリウム溶液6.7mlを加え、さらに1N硝酸を8.2ml、フタル化ゼラチン21.8gを添加した液をチタンコートしたステンレス製反応壺中で攪拌しながら、35℃に液温を保ち、硝酸銀37.04gに蒸留水を加え159mlに希釈した溶液a1と、臭化カリウム32.6gを蒸留水にて容量200mlに希釈した溶液b1を準備し、コントロールダブ

ルジェット法で pAg を 8.1 に維持しながら、溶液 a 1 の全量を一定流量で 1 分間かけて添加した。（溶液 b 1 は、コントロールダブルジェット法にて添加）その後 3.5 質量%の過酸化水素水溶液を 30 ml 添加し、さらにベンゾイミダゾールの 3 質量%水溶液を 336 ml 添加した。その後、再び溶液 a 1 を蒸留水希釈して 317.5 ml にした溶液 a 2 と、溶液 b 1 に対して最終的に銀 1 モル当たり 1×10^{-4} モルになるよう六塩化イリジウム酸二カリウムを溶解し液量を溶液 b 1 の 2 倍の 400 ml まで蒸留水希釈した溶液 b 2 を用いて、やはりコントロールダブルジェット法にて、 pAg を 8.1 に維持しながら、一定流量で溶液 a 2 を 10 分間かけて全量添加した。（溶液 b 2 は、コントロールダブルジェット法で添加）その後 2-メルカプト-5-メチルベンゾイミダゾールの 0.5 質量%メタノール溶液を 50 ml 添加し、さらに硝酸銀で pAg を 7.5 に上げてから 1 N 硫酸を用いて pH を 3.8 に調整し攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程を行い、脱イオンゼラチン 3.5 g を加えて 1 N の水酸化ナトリウムを添加して、 pH 6.0、 pAg 8.2 に調整してハロゲン化銀分散物を作成した。

【0130】

得られたハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径 $0.031 \mu m$ 、球相当径の変動係数 11% の純臭化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い 1000 個の粒子の平均から求めた。この粒子の $[100]$ 面比率は、クベルクムンク法を用いて 85% と求められた。

上記乳剤を攪拌しながら $50^{\circ}C$ に昇温し、N, N-ジヒドロキシー-N, N-ジエチルメラミンの 0.5 質量%メタノール溶液を 5 ml とフェノキシエタノールの 3.5 質量%メタノール溶液 5 ml を加え、1 分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを銀 1 モルに対して 3×10^{-5} モル加えた。さらに 2 分後分光増感色素 1 の固体分散物（ゼラチン水溶液）を銀 1 モル当たり、 5×10^{-3} モル加え、さらに 2 分後テルル化合物を銀 1 モル当たり 5×10^{-5} モル加えて 50 分間熟成した。熟成終了間際に、2-メルカプト-5-メチルベンゾイミダゾールを銀 1 モル当たり 1×10^{-3} モル添加して温度を下げ、化学増感を終了しハロゲン化銀粒子 1 を作成した。

【0131】

《ハロゲン化銀粒子2の調製》

水700mlにフタル化ゼラチン22gおよび臭化カリウム30mgを溶解して温度35℃にてpHを5.0に合わせた後、硝酸銀18.6gおよび硝酸アンモニウム0.9gを含む水溶液159mlと臭化カリウムおよびヨウ化カリウムを92:8のモル比で含む水溶液をpAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で10分間かけて添加した。ついで、硝酸銀55.4gおよび硝酸アンモニウム2gを含む水溶液476mlおよび1リットル中に 1×10^{-5} モルの六塩化イリジウム酸二カリウムと1モルの臭化カリウムを含む水溶液pAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で30分間かけて添加した後、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン1gを添加し、さらにpHを下げて凝集沈降させ脱塩処理をした。その後、フェノキシエタノール0.1gを加え、pH5.9、pAg8.2に調整し、ヨウ臭化銀粒子（ヨウ素含量コア8モル%、平均2モル%、平均サイズ0.05 μ m、投影面積変動係数8%、[100]面比率88%の立方体粒子）の調製を終えた。

【0132】

こうして得たハロゲン化銀粒子を60℃に昇温して銀1モル当たりチオ硫酸ナトリウム85 μ モルと2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニルジフェニルフォスフィンセレニドを 1.1×10^{-5} モル、 1.5×10^{-5} モルのテルル化合物、塩化金酸 3.5×10^{-8} モル、チオシアン酸 2.7×10^{-4} モルを添加し、120分間熟成した後40℃に急冷したのち、 1×10^{-4} モルの分光増感色素1と 5×10^{-4} モルの2-メルカプト-5-メチルベンゾイミダゾールを添加し30℃に急冷してハロゲン化銀乳剤2を得た。

【0133】

《乳剤層塗布液の調製》

（乳剤層塗布液）

上記で得た有機酸銀分散物103g、ポリビニルアルコールPVA205（クラレ（株）製）の20質量%水溶液5gを混合し40℃に保った中へ、25質量%還元剤分散物（表1に記載の種類および量）、化合物Gの分散物20.3g、

顔料C.I. Pigment Blue 60の5質量%水分散物を4.8 g、有機ポリハロゲン化物30質量%分散物10.7 g、およびメルカプト化合物20質量%分散物3.1 gを添加した。その後、40℃に保温したUF精製したSBRラテックス40質量%を106 gを添加して十分攪拌した後、フタラジン化合物のメタノール液を6 mlを添加し有機酸銀含有液を得た。また、ハロゲン化銀粒子1を5 gとハロゲン化銀粒子2を5 g事前によく混合し塗布直前にスタチックミキサーで有機酸銀含有液と混合し乳剤層塗布液を調製しそのままコーティングダイへ塗布銀量 1.2 g/m^2 となるように送液した。

【0134】

上記乳剤層塗布液の粘度は東京計器のB型粘度計で測定して、40℃(No. 1ローター)で85 [mPa・S]であった。

レオメトリックスファーマーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターを使用した25℃での塗布液の粘度は、剪断速度が0.1、1、10、100、1000 [1/秒]においてそれぞれ1500、220、70、40、20 [mPa・S]であった。

なお、UF精製したSBRラテックスは以下のように得た。下記のSBRラテックスを蒸留水で10倍に希釈したものをUF(限外濾過)精製用モジュール、FS03 FC FUY03A1(ダイセン・メンブレン・システム(株))を用いてイオン伝導度が 1.5 mS/cm になるまで希釈精製したものをを用いた。この時ラテックス濃度は40質量%であった。

(SBRラテックス: St(68) Bu(29) AA(3) のラテックス)
平均粒径 $0.1 \mu\text{m}$ 、濃度45質量%、平衡含水率(25℃相対湿度60%)0.6質量%、イオン伝導度 4.2 mS/cm (イオン伝導度の測定は東亜電波工業(株)製伝導度計CM-30Sを使用し、ラテックス原液(40質量%)を25℃にて測定)、pH 8.2

【0135】

《乳剤面中間層塗布液の調製》

(中間層塗布液)

ポリビニルアルコールPVA 205(クラレ(株)製)の10質量%水溶液

772 g、メチルメタクリレート／スチレン／2-エチルヘキシルアクリレート／ヒドロキシエチルメタクリレート／アクリル酸共重合体（共重合質量比59／9／26／5／1）ラテックス27.5質量％液226 gにエアロゾールOT（アメリカンサイアナミド社製）の5質量％水溶液を2 ml、ベンジルアルコール4 g、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールモノイソブチレート1 gとベンゾイソチアゾリノン10 mgを加えて中間層塗布液とし、5 ml/m²になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃（No. 1ローター）で21 [mPa・S]であった。

【0136】

《乳剤面保護層第1層塗布液の調製》

（保護層第1層塗布液）

イナートゼラチン80 gを水に溶解し、フタル酸の10質量％メタノール溶液を138 ml、1Nの硫酸を28 ml、エアロゾールOT（アメリカンサイアナミド社製）の5質量％水溶液を5 ml、フェノキシエタノール1 gを加え、総量1000 gになるように水を加えて塗布液とし、10 ml/m²になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃（No. 1ローター）で17 [mPa・S]であった。

【0137】

《乳剤面保護層第2層塗布液の調製》

（保護層第2層塗布液）

イナートゼラチン100 gを水に溶解し、N-パーフルオロオクチルスルフォニル-N-プロピルアラニンカリウム塩の5質量％溶液を20 ml、エアロゾールOT（アメリカンサイアナミド社製）の5質量％溶液を16 ml、ポリメチルメタクリレート微粒子（平均粒径4.0 μm）25 g、1Nの硫酸を44 ml、ベンゾイソチアゾリノン10 mgに総量1555 gとなるよう水を添加して、4質量％のクロムみょうばんと0.67質量％のフタル酸を含有する水溶液445 mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを表面保護層塗布液とし、

10 ml/m²になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃(No. 1ローター)で9[mPa・S]であった。

【0138】

《バック面塗布液の調製》

(塩基プレカーサーの固体微粒子分散液の調製)

塩基プレカーサー化合物64g、および花王(株)製界面活性剤デモールN10gを蒸留水246mlと混合し、混合液をサンドミル(1/4 Gallonサンドグラインダーミル、アミメックス(株)製)を用いてビーズ分散し、平均粒子径0.2μmの、塩基プレカーサーの固体微粒子分散液を得た。

(染料固体微粒子分散液の調製)

シアニン染料化合物9.6gおよびp-アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム5.8gを蒸留水305mlと混合し、混合液をサンドミル(1/4 Gallonサンドグラインダーミル、アミメックス(株)製)を用いてビーズ分散して平均粒子径0.2μmの染料固体微粒子分散液を得た。

【0139】

(ハレーション防止層塗布液の調製)

ゼラチン17g、ポリアクリルアミド9.6g、上記塩基プレカーサーの固体微粒子分散液70g、上記染料の固体微粒子分散液56g、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒子サイズ6.5μm)1.5g、ポリエチレンスルホン酸ナトリウム2.2g、着色染料化合物の1質量%水溶液0.2g、水を844ml混合しハレーション防止層塗布液を調製した。

(保護層塗布液の調製)

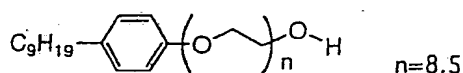
容器を40℃に保温しゼラチン50g、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム0.2g、N,N-エチレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)2.4g、tert-オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ナトリウム1g、ベンゾイソチアゾリノン30mg、C₈F₁₇SO₃Kを32mg、C₈F₁₇SO₂N(C₃H₇)(CH₂CH₂O)₄(CH₂)₄SO₃Naを64mg、水を950ml混合して保護層塗布液とした。

実施例 1 に用いた化合物を以下に示す。

【 0 1 4 0 】

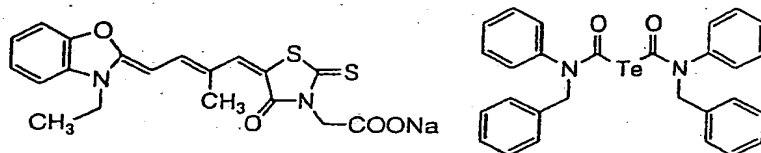
【化 3 4】

界面活性剂 1

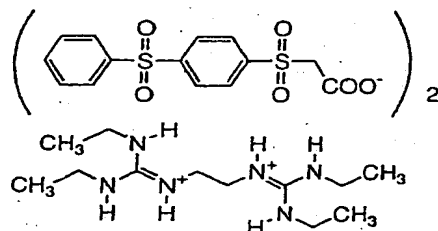


分光増感色素 1

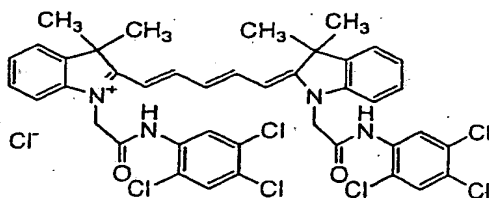
テルル化合物



塩基プレカーサー化合物

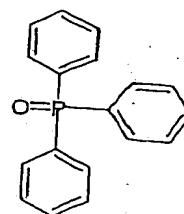
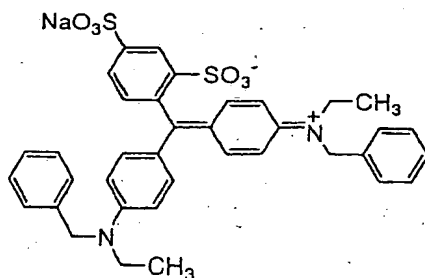


シアニン染料化合物



着色染料化合物

化合物 G



【0 1 4 1】

《熱現像感光材料の作製》

上記下塗りを施した支持体にハレーション防止層塗布液を固体微粒子染料の固形分塗布量が 0.04 g/m^2 となり、保護層塗布液をゼラチン塗布量が 1 g/m^2 となるように同時重層塗布し、乾燥しハレーション防止バック層を作成した後、バック面と反対の面に下塗面から乳剤層、中間層、保護層第1層、保護層第

2層の順番でスライドビード塗布方式にて同時重層塗布し、熱現像感光材料の試料を作製した（表1）。なお、バック面塗布後巻き取らずに乳剤面を塗布した。

塗布はスピード160 m/分で行い、コーティングダイ先端と支持体との間隔を0.18 mmに、減圧室の圧力を大気圧に対して392 Pa低く設定した。引き続きチリングゾーンでは、乾球温度が18℃、湿球温度が12℃の風を平均風速は7 m/秒で30秒間吹き当てて、塗布液を冷却した後、つまき式の浮上方式の乾燥ゾーンにて、乾球温度が30℃、湿球温度が18℃の乾燥風を、穴からの吹き出し風速20 m/秒で、200秒間吹き当てて、塗布液中の溶剤の揮発を行った。

各感光材料試料について下記評価を実施した結果を表1に示す。

【0142】

（写真性能の評価）

647 nm Kr レーザー感光計（最大出力500 mW）で法線に対して30度の斜度で感光材料を露光した後、感光材料を119℃、117℃または115℃で20秒間処理（現像）し、得られた画像の評価を濃度計により行った。また、感光材料の保存安定性を比較するために未露光の感光材料を50℃相対湿度75%で3日間保存した後、同様に露光して表1に記載の条件で処理（現像）した。測定の結果は、 D_{min} （カブリ）、 D_{max} 、感度（ D_{min} より1.0高い濃度を与える露光量の比の逆数）で評価した。感度については表1の熱現像感光材料101の119℃の現像処理の感度を基準（0.00）として相対値で示した。

【0143】

【表 1】

| 感光材料 試料番号 | 還元剤1 | | 還元剤2 | 添加量 | 119°C20秒 | | 117°C20秒 | | 115°C20秒 | | 50°C保存後 | |
|--------------|-------|----------|-------|---------|----------|------|----------|------|----------|------|---------|------|
| | 還元剤1 | 添加量 | | | Dmax | カブリ | Dmax | カブリ | Dmax | カブリ | Dmax | カブリ |
| 101(比較) | I-1 | 15.7mmol | | | 1.46 | 0.12 | 0.94 | 0.11 | 0.41 | 0.10 | 1.21 | 0.12 |
| 102(比較) | II-1 | 15.7mmol | | | 0.35 | 0.09 | - | - | - | - | - | - |
| 103 | D-101 | 15.7mmol | | | - | 大 | 1.76 | 0.17 | 1.53 | 0.13 | 1.47 | 0.13 |
| 104 | D-119 | 15.7mmol | | | - | 大 | 1.55 | 0.13 | 1.49 | 0.11 | 1.45 | 0.11 |
| 105 | D-137 | 15.7mmol | | | | | 1.51 | 0.12 | 1.48 | 0.10 | 1.40 | 0.10 |
| 106 | I-1 | 15.7mmol | D-101 | 157μmol | 1.59 | 0.12 | 1.53 | 0.10 | 1.48 | 0.09 | 1.41 | 0.09 |
| 107 | I-1 | 15.7mmol | D-115 | 157μmol | 1.51 | 0.12 | 1.46 | 0.10 | 1.31 | 0.09 | 1.25 | 0.09 |
| 108 | I-1 | 15.7mmol | D-119 | 157μmol | 1.15 | 0.11 | 1.49 | 0.10 | 1.33 | 0.09 | 1.27 | 0.09 |
| 109 | I-1 | 15.7mmol | D-137 | 157μmol | 1.47 | 0.12 | 1.43 | 0.11 | 1.39 | 0.09 | 1.24 | 0.09 |
| 110 | I-6 | 15.7mmol | D-101 | 157μmol | 1.55 | 0.12 | 1.39 | 0.10 | 1.15 | 0.09 | 1.35 | 0.09 |
| 111 | I-6 | 15.7mmol | D-115 | 157μmol | 1.47 | 0.12 | 1.35 | 0.10 | 1.10 | 0.09 | 1.31 | 0.09 |
| 112 | I-6 | 15.7mmol | D-119 | 157μmol | 1.57 | 0.12 | 1.42 | 0.10 | 1.17 | 0.09 | 1.36 | 0.09 |
| 113 | I-6 | 15.7mmol | D-137 | 157μmol | 1.39 | 0.12 | 1.35 | 0.10 | 1.07 | 0.09 | 1.29 | 0.09 |
| 114 | I-12 | 15.7mmol | D-101 | 157μmol | 1.61 | 0.13 | 1.56 | 0.11 | 1.52 | 0.10 | 1.44 | 0.10 |
| 115 | I-12 | 15.7mmol | D-115 | 157μmol | 1.53 | 0.12 | 1.48 | 0.11 | 1.40 | 0.10 | 1.31 | 0.10 |
| 116 | I-12 | 15.7mmol | D-119 | 157μmol | 1.56 | 0.12 | 1.52 | 0.11 | 1.42 | 0.10 | 1.35 | 0.10 |
| 117 | I-12 | 15.7mmol | D-137 | 157μmol | 1.51 | 0.12 | 1.46 | 0.10 | 1.39 | 0.09 | 1.29 | 0.10 |
| 118 | I-5 | 15.7mmol | D-119 | 157μmol | 1.53 | 0.12 | 1.49 | 0.11 | 1.38 | 0.09 | 1.20 | 0.10 |
| 119 | I-5 | 15.7mmol | D-137 | 157μmol | 1.47 | 0.12 | 1.42 | 0.10 | 1.30 | 0.09 | 1.08 | 0.09 |
| 120 | II-1 | 15.7mmol | D-119 | 157μmol | 1.21 | 0.10 | 1.14 | 0.10 | 0.97 | 0.09 | 0.88 | 0.09 |

【0144】

(結果)

一般式(1)で示す化合物を含有しない熱現像感光材料101は117°Cおよび115°Cでの処理を行ったときに著しい減感が起こる。これに対し、一般式(1)で示す化合物を含有する熱現像感光材料103~105は、低い現像温度で

も十分な最高濃度と感度とを示すことがわかる。さらに、一般式(1)で示す化合物と一般式(2)で示す化合物とを含有する試料106~120では、いずれの現像温度においても、比較試料よりも最高濃度が大きく、高い感度を有するにもかかわらず、カブリが小さいことがわかる。また、比較用試料102ではほとんど現像が進行しないが、一般式(1)で示す化合物を併用した試料120では良好な性能が得られている。さらに、これらの試料は保存性においても優れている。

【0145】

<実施例2>

(有機酸銀乳剤Aの調製)

ベヘン酸933gを12リットルの水に添加し90℃に保ちながら、水酸化ナトリウム48g、炭酸ナトリウム63gを1.5リットルの水に溶解したものを添加した。30分攪拌した後50℃とし、N-ブロモスクシンイミド1質量%水溶液1.1リットルを添加し、次いで硝酸銀17質量%水溶液2.3リットルを攪拌しながら徐々に添加した。さらに液温を35℃とし、攪拌しながら臭化カリウム2質量%水溶液1.5リットルを2分間かけて添加した後30分間攪拌し、N-ブロモスクシンイミド1質量%水溶液2.4リットルを添加した。この水系混合物に攪拌しながら1.2質量%ポリ酢酸ビニルの酢酸ブチル溶液3300gを加えた後、10分間静置して2層に分離させ、水層を取り除き、さらに残されたゲルを水で2回洗浄した。こうして得られたゲル状のベヘン酸銀および臭化銀の混合物をポリビニルブチラール(電気化学工業(株)製デンカブチラール#3000K)の2.6質量%2-ブタノン溶液1800gで分散し、さらにポリビニルブチラール(日本モンサント(株)製Butvar B-76)600g、イソプロピルアルコール300gと共に分散し有機酸銀塩乳剤(平均短径0.05 μ m、平均長径1.2 μ m、変動係数25%の針状粒子)を得た。

【0146】

(乳剤層塗布液Aの調製)

上記で得た有機酸銀乳剤に銀1モル当たり以下の量となるように各薬品を添加した。25℃で増感色素Aを520mg、化合物(C-1) 1.70g、4-

クロロベンゾフェノン-2-カルボン酸 (C-2) 21.5 g、臭化カルシウム 2 水塩 0.90 g と 2-ブタノン 580 g、ジメチルホルムアミド 220 g を攪拌しながら添加し 3 時間放置した。ついで、一般式 (1) で表される化合物 (表 2 に記載の種類) 1.6 g、一般式 (2) または (3) で表される化合物 (表 2 に記載の種類) 160 g、超硬調化剤として Nu-1 を 2.1 g、染料 (C-3) 1.11 g、sumidur N3500 (住友バイエルウレタン社製ポリイソシアネート) 6.45 g、メガファックス F-176P (大日本インキ化学工業 (株) 製フッ素系界面活性剤) 0.60 g、2-ブタノン 590 g、メチルイソブチルケトン 10 g を攪拌しながら添加した。

【0147】

(乳剤面保護層塗布液 A の調製)

CAB 171-15S (イーストマンケミカル (株) 製酢酸酪酸セルロース) 65 g、フタラジン化合物としてフタラジン (C-4) 5.6 g、テトラクロロフタル酸 (C-5) 1.91 g、4-メチルフタル酸 (C-6) 2.6 g、テトラクロロフタル酸無水物 (C-7) 0.67 g、メガファックス F-176P: 0.36 g、シルデックス H31 (洞海化学社製真球状シリカ平均サイズ $3\mu\text{m}$) 2 g、を 2-ブタノン 1050 g とジメチルホルムアミド 50 g に溶解したものを調製した。

【0148】

(バック面を有する支持体の作成)

ポリビニルブチラール (電気化学工業 (株) 製デンカブチラール #4000 2) 6 g、シルデックス H121 (洞海化学社製真球状シリカ平均サイズ $12\mu\text{m}$) 0.2 g、シルデックス H51 (洞海化学社製真球状シリカ平均サイズ $5\mu\text{m}$) 0.2 g、0.1 g のメガファックス F-176P、2-プロパノール 64 g に攪拌しながら添加し溶解および混合させた。さらに、420 mg の染料 A をメタノール 10 g とアセトン 20 g に溶かした混合溶液および 3-イソシアナトメチルー-3, 5, 5-トリメチルヘキシルイソシアネート 0.8 g を酢酸エチル 6 g に溶かした溶液を添加し塗布液を調製した。

両面が塩化ビニリデンを含む防湿下塗りからなるポリエチレンテレフタレート

フィルム上にバック面塗布液を780 nmの光学濃度が0.7となるように塗布した。

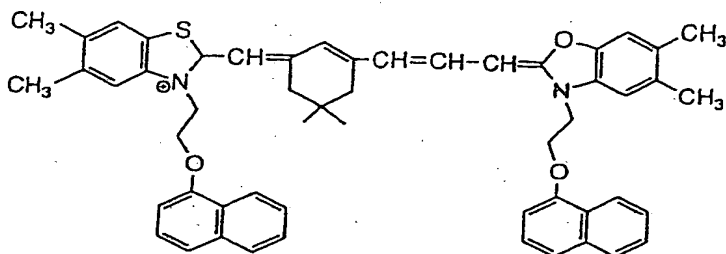
上記のように調製した支持体上に、乳剤層塗布液を銀が 1.2 g/m^2 となるように塗布した後、乳剤面上に乳剤面保護層塗布液を乾燥厚さ $2.3 \mu\text{m}$ となるように塗布した。

実施例 2 に用いた化合物を以下に示す。

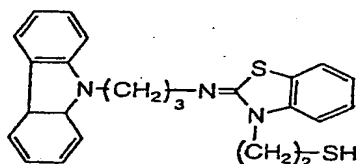
【 0 1 4 9 】

【化 3 5】

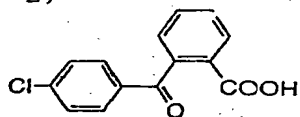
增感色素A



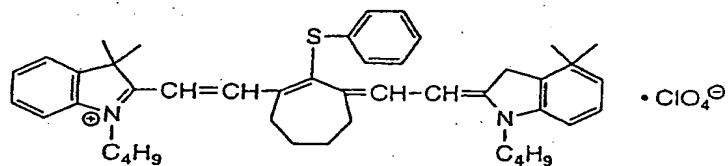
(C-1)



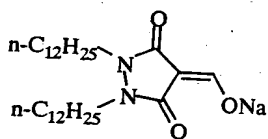
(C-2)



(C - 3)

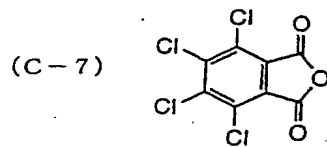
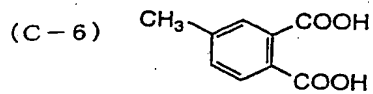
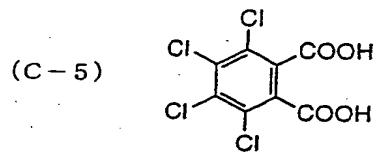
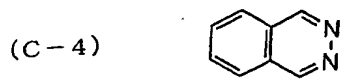


(Nu-1)



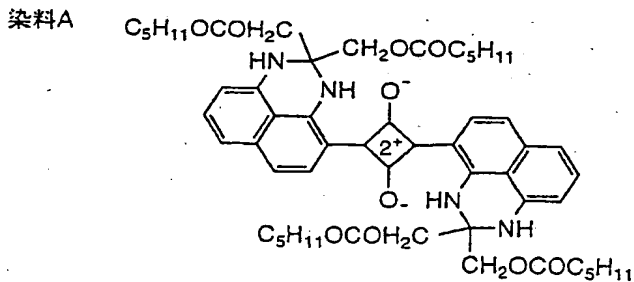
【 0 1 5 0 】

【化 3 6】



【0 1 5 1】

【化 3 7】



【0 1 5 2】

(写真性能の評価)

780 nm にピークを持つ干渉フィルターを介し、ステップウェッジを通して発光時間 10^{-4} 秒のキセノンフラッシュ光で露光し、117℃で20秒間処理（現像）、または119℃で20秒間処理（現像）し、得られた画像の評価を濃度計により行った。また、実施例1と同様に未露光の感光材料の保存性を評価した。測定の結果は、実施例1と同様に、Dmax、カブリ（Dmin）、感度で評価した。感度は表2の熱現像感光材料201の感度を基準（0.00）として相対値で示した。結果を表2に示す。

【0153】

【表2】

| 感光材料 試料番号 | 還元剤1 | 還元剤2 | 119°C20秒 | | | 117°C20秒 | | | 50°C保存後 | | | |
|--------------|-------|-------|----------|------|------|----------|------|-------|----------|------|------|-------|
| | | | Dmax | カブリ | 感度 | Dmax | カブリ | 感度 | 試料 | Dmax | カブリ | 感度 |
| 201(比較) | I-1 | | 3.55 | 0.10 | 0.00 | 2.18 | 0.10 | -0.17 | 119°C20秒 | 3.43 | 0.10 | -0.25 |
| 202(比較) | II-1 | | 0.71 | 0.09 | - | 0.35 | 0.09 | - | 119°C20秒 | 0.20 | 0.09 | - |
| 203 | D-101 | | 2.85 | 0.11 | 0.30 | 2.71 | 0.10 | 0.24 | 117°C20秒 | 2.58 | 0.10 | 0.17 |
| 204 | D-119 | | 2.78 | 0.11 | 0.25 | 2.68 | 0.10 | 0.21 | 117°C20秒 | 2.44 | 0.10 | 0.15 |
| 205 | D-137 | | 2.27 | 0.10 | 0.14 | 2.33 | 0.09 | 0.05 | 117°C20秒 | 2.18 | 0.10 | 0.01 |
| 206 | I-1 | D-101 | 3.81 | 0.10 | 0.26 | 3.76 | 0.10 | 0.20 | 117°C20秒 | 3.62 | 0.10 | 0.14 |
| 207 | I-1 | D-115 | 3.77 | 0.10 | 0.13 | 3.56 | 0.10 | 0.08 | 117°C20秒 | 3.51 | 0.09 | 0.02 |
| 208 | I-1 | D-119 | 3.85 | 0.10 | 0.22 | 3.83 | 0.10 | 0.17 | 117°C20秒 | 3.70 | 0.10 | 0.10 |
| 209 | I-1 | D-137 | 3.74 | 0.10 | 0.11 | 3.55 | 0.09 | 0.05 | 117°C20秒 | 3.50 | 0.09 | 0.00 |
| 210 | I-6 | D-101 | 3.41 | 0.10 | 0.10 | 3.19 | 0.09 | 0.06 | 117°C20秒 | 2.95 | 0.09 | 0.01 |
| 211 | I-6 | D-115 | 3.03 | 0.10 | 0.07 | 2.85 | 0.09 | 0.03 | 117°C20秒 | 2.51 | 0.09 | 0.00 |
| 212 | I-6 | D-119 | 3.44 | 0.10 | 0.10 | 3.15 | 0.09 | 0.05 | 117°C20秒 | 2.77 | 0.09 | 0.01 |
| 213 | I-6 | D-137 | 3.11 | 0.10 | 0.05 | 2.76 | 0.09 | 0.01 | 117°C20秒 | 2.45 | 0.09 | -0.05 |
| 214 | I-12 | D-101 | 3.85 | 0.11 | 0.31 | 3.80 | 0.11 | 0.26 | 117°C20秒 | 3.63 | 0.10 | 0.19 |
| 215 | I-12 | D-115 | 3.80 | 0.10 | 0.17 | 3.65 | 0.10 | 0.12 | 117°C20秒 | 3.48 | 0.09 | 0.02 |
| 216 | I-12 | D-119 | 3.89 | 0.11 | 0.28 | 3.87 | 0.11 | 0.21 | 117°C20秒 | 3.66 | 0.10 | 0.18 |
| 217 | I-12 | D-137 | 3.78 | 0.10 | 0.19 | 3.72 | 0.10 | 0.09 | 117°C20秒 | 3.51 | 0.09 | 0.03 |
| 218 | I-5 | D-119 | 3.71 | 0.11 | 0.24 | 3.59 | 0.11 | 0.18 | 117°C20秒 | 3.49 | 0.10 | 0.16 |
| 219 | I-5 | D-137 | 3.65 | 0.10 | 0.16 | 3.61 | 0.10 | 0.07 | 117°C20秒 | 3.38 | 0.09 | 0.01 |
| 220 | II-1 | D-119 | 3.33 | 0.10 | 0.12 | 3.10 | 0.10 | 0.03 | 117°C20秒 | 2.77 | 0.09 | 0.00 |

【0154】

(結果)

超硬調化剤を含有する熱現像感光材料でも、比較感光材料に対して一般式(1)の化合物を添加した感光材料203~220は119°Cで十分な濃度、感度を示すだけでなく、特に117°Cの現像でも十分な感度を得られていることがわかる。また、本発明の熱現像感光材料は、かぶりの増加や造核抑制を起こすことはない。

【0155】

【発明の効果】

本発明により、感度が高く、現像進行が速く、熱現像温度の変動による性能の変化が少ない、新規な熱現像感光材料を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

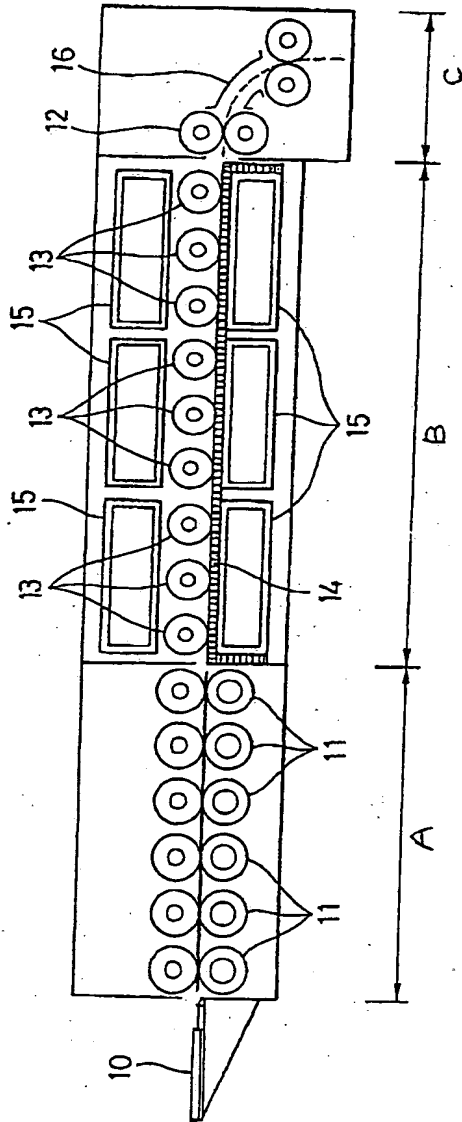
【図 1】 本発明の熱現像感光材料の熱現像処理に用いられる熱現像機の一構成例を示す側面図である。

【符号の説明】

- 1 0 熱現像感光材料
- 1 1 搬入ローラー対
- 1 2 搬出ローラー対
- 1 3 ローラー
- 1 4 平滑面
- 1 5 加熱ヒーター
- 1 6 ガイド板
- A 予備加熱部
- B 熱現像処理部
- C 徐冷部

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 感度が高く、現像進行が速く、熱現像温度の変動による性能の変化が少ない、新規な熱現像感光材料を提供すること。

【解決手段】 支持体の同一面上に、少なくとも（a）感光性ハロゲン化銀、（b）還元可能な銀塩、（c）下記一般式（1）で表される還元性化合物、および（d）バインダーを有することを特徴とする熱現像感光材料。

【化1】

式(1)



（一般式（1）において、 Q^1 は炭素原子で $NHNH-R^1$ と結合する5～7員の不飽和環を表し、 R^1 はカルバモイル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホニル基、スルファモイル基を表す。）

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日
[変更理由] 新規登録
住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名 富士写真フイルム株式会社